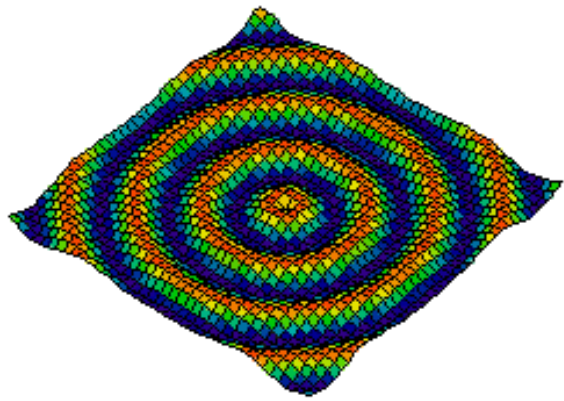




Распределенные системы

2



Как возникают структуры

- Чтобы возникли структуры, гомогенное (однородное в пространстве) состояние должно быть неустойчивым

Уравнение
реакция-
диффузия

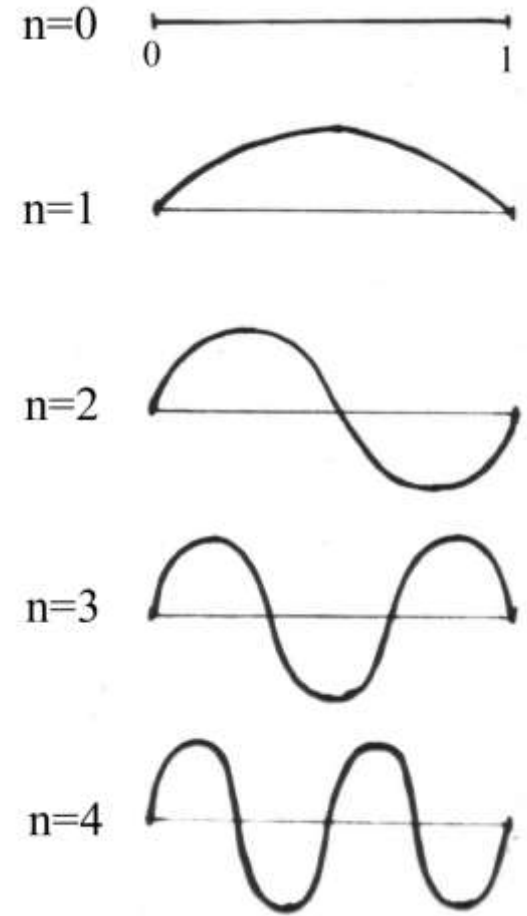
$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{j=1}^n D_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial r} \right),$$

Линейное уравнение диффузии с нулевыми граничными условиями

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$$

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{\pi n}{l} r$$

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{p_n t} e^{ik_n r}$$

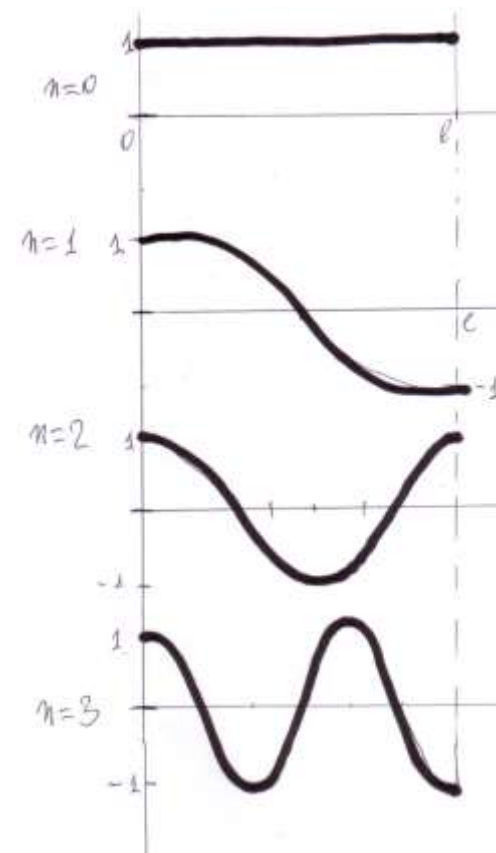


Собственные функции

Нулевые потоки на границах замкнутая система

Собственные функции

$$R_n = D_n \cos \frac{\pi n}{l} r$$



$$C(r, t) = \int_0^l \left[\frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 Dt} \cos \frac{\pi n}{l} r \cdot \cos \frac{\pi n}{l} \xi \right] \varphi(\xi) d\xi,$$

Устойчивость гомогенного стационарного состояния

Уравнение для отклонений во времени

$$\frac{\partial a_k(t)}{\partial t} = \left(-\frac{k^2 \pi^2}{l^2} + A \right) a_k(t)$$

$$a_k(t) = \exp \left\{ \left(-\frac{k^2 \pi^2}{l^2} + A \right) t \right\}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C) + D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}.$$

$$C_\delta(t, r) \approx C_0 + \delta(t, r).$$

$$\delta(t, r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) \cos \frac{k\pi r}{l}$$

Решение
неустойчиво, если

$$\frac{k^2 \pi^2}{l^2} < A = f'(C_0)$$

Нарастают гармоники (моды) для которых

$$k^* < \sqrt{\frac{f'(C_0) l^2}{D \pi^2}}$$

Два уравнения реакция-диффузия

Алан Тьюринг
1912-1954



Создатель «машины Тьюринга» -
абстрактное вычислительное устройство
(1936)

Разгадал немецкий код Enigma

Член команды, создавшей первый
электронный компьютер в Манчестере
вскоре после 2-й мировой войны

Тест Тьюринга

Могут установиться структуры, когда одно вещество –
близкодействующий активатор,
а другое – дальнедействующий ингибитор.

$$\frac{\partial x}{\partial t} = P(x, y, r) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = Q(x, y, r) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$

Аллан Тьюринг.
Химические основы
морфогенеза. 1952
A.Turing. The chemical basis
of morphogenesis.
Phyl. Trans. Roy. Soc.
(London) v.237, p. 37-72

Два уравнения реакция-диффузия

$$\frac{\partial x}{\partial t} = P(x, y) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = Q(x, y) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$

Линеаризованные уравнения

$$\xi(r, t) = x - x_0, \quad \eta(r, t) = y - y_0$$

$$a = \frac{\partial P(\bar{x}, \bar{y})}{\partial x}, \quad b = \frac{\partial P(\bar{x}, \bar{y})}{\partial y}$$

$$c = \frac{\partial Q(\bar{x}, \bar{y})}{\partial x}, \quad d = \frac{\partial P(\bar{x}, \bar{y})}{\partial y}$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = a\xi + b\eta + D_\xi \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = c\xi + d\eta + D_\eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}$$

Решение линейной системы
ищем в виде:

$$\xi(t, r) = A e^{pt} e^{ikr},$$

$$\eta(t, r) = B e^{pt} e^{ikr}$$

$$k_n = \frac{\pi n}{l}$$

k – волновое число, «частота» по пространству

Уравнения для амплитуд

$$A(p - a + D_{\xi} k^2) - bB = 0$$

$$cA - (p - d + D_{\eta} k^2)B = 0$$

Дисперсионное уравнение

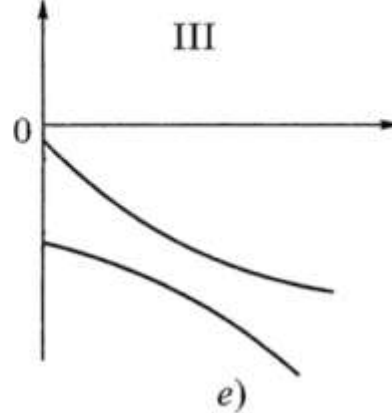
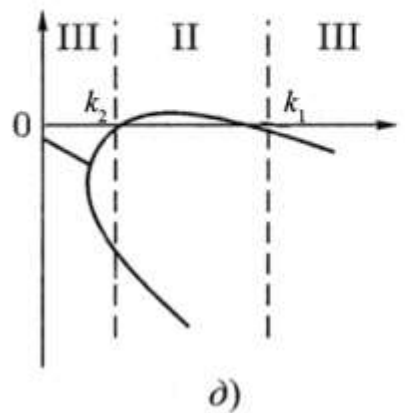
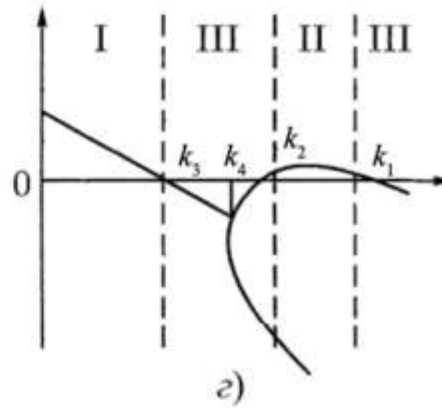
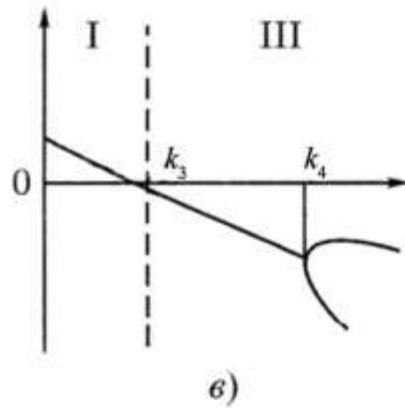
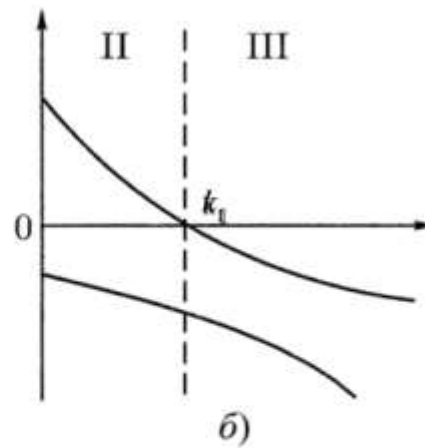
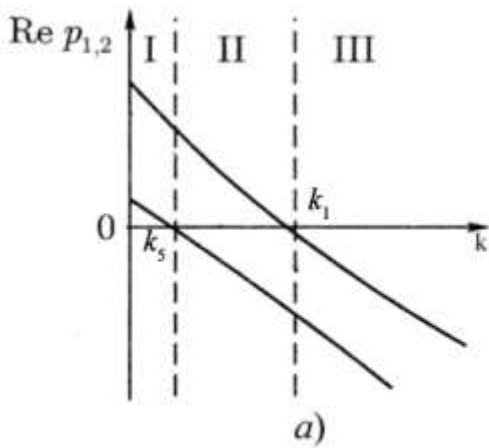
$$(p - a + k^2 D_\xi)(p - d + k^2 D_\eta) - bc = 0$$

$$p_{1,2} = \frac{a + d - (D_\xi - D_\eta)k^2 \pm \sqrt{[a - d - k^2(D_\xi - D_\eta)]^2 + 4bc}}{2}$$

Отсюда ищем p , знак действительной части которого определяет устойчивость

$$\xi(t, r) = Ae^{pt} e^{ikr},$$

$$\eta(t, r) = Be^{pt} e^{ikr}$$



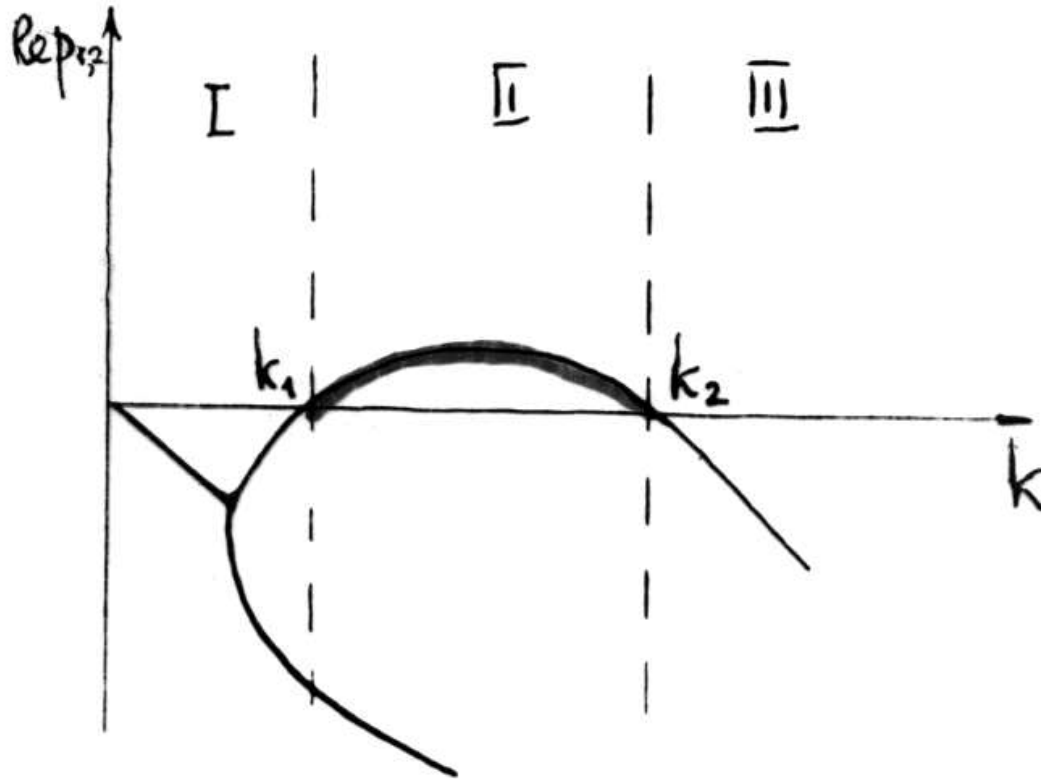
$$\frac{\partial x}{\partial t} = P(x, y, r) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = Q(x, y, r) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$

Различные типы
зависимости
действительной части
корней дисперсионного
уравнения от волнового
числа k

k_1 – волновое число, при котором система становится устойчивой к данному виду возмущений; k_2 – система теряет устойчивость к данному виду возмущений; k_3 – переход из области колебательной неустойчивости в область устойчивых колебаний; k_4 – переход колебательной системы в бесколебательную; k_5 – переход из области неустойчивого узла в область седловой неустойчивости

Зависимость реальной части собственных чисел от волнового числа для системы двух уравнений с диффузией. Неустойчивость Тьюринга



Пространственно-временные режимы

Turing A.M. The chemical basis of morphogenesis.
Phil.Trans.R.Soc. London B, 1952



Илья Пригожин
1917-2003

$$\frac{\partial x}{\partial t} = P(x, y, r) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

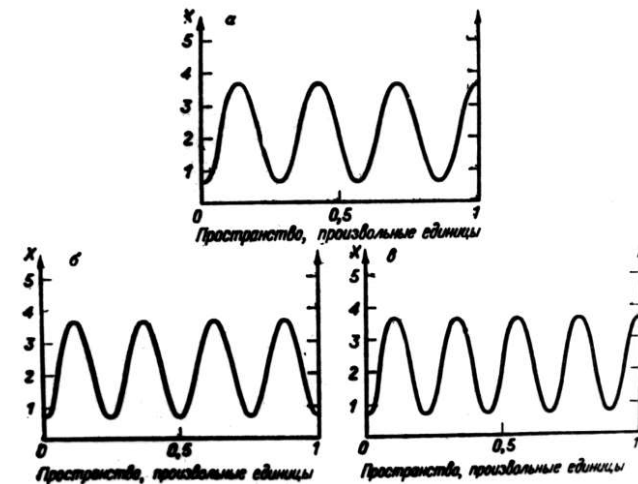
$$\frac{\partial y}{\partial t} = Q(x, y, r) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A + X^2 Y - (B+1)X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}$$



Алан Тьюринг
1912-1954



Prigogine I, Lefever R. Symmetry breaking instabilities in dissipative systems,
J.Chem. Phys. 48, 1665-1700, 1968

Химические реакции – базовые модели процессов в активных средах

- Брюсселятор
- $A \rightarrow X$ $2X + Y \rightarrow 3X$
- $B + X \rightarrow Y + C$ $X \rightarrow R$

Г.Николис, И.Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. М., Мир 1979

G.Nicolis, I.Prigogine

Self-Organization in non-equilibrium systems.

From dissipative structures to Order through fluctuations. 1977

Система уравнений «брюсселятор

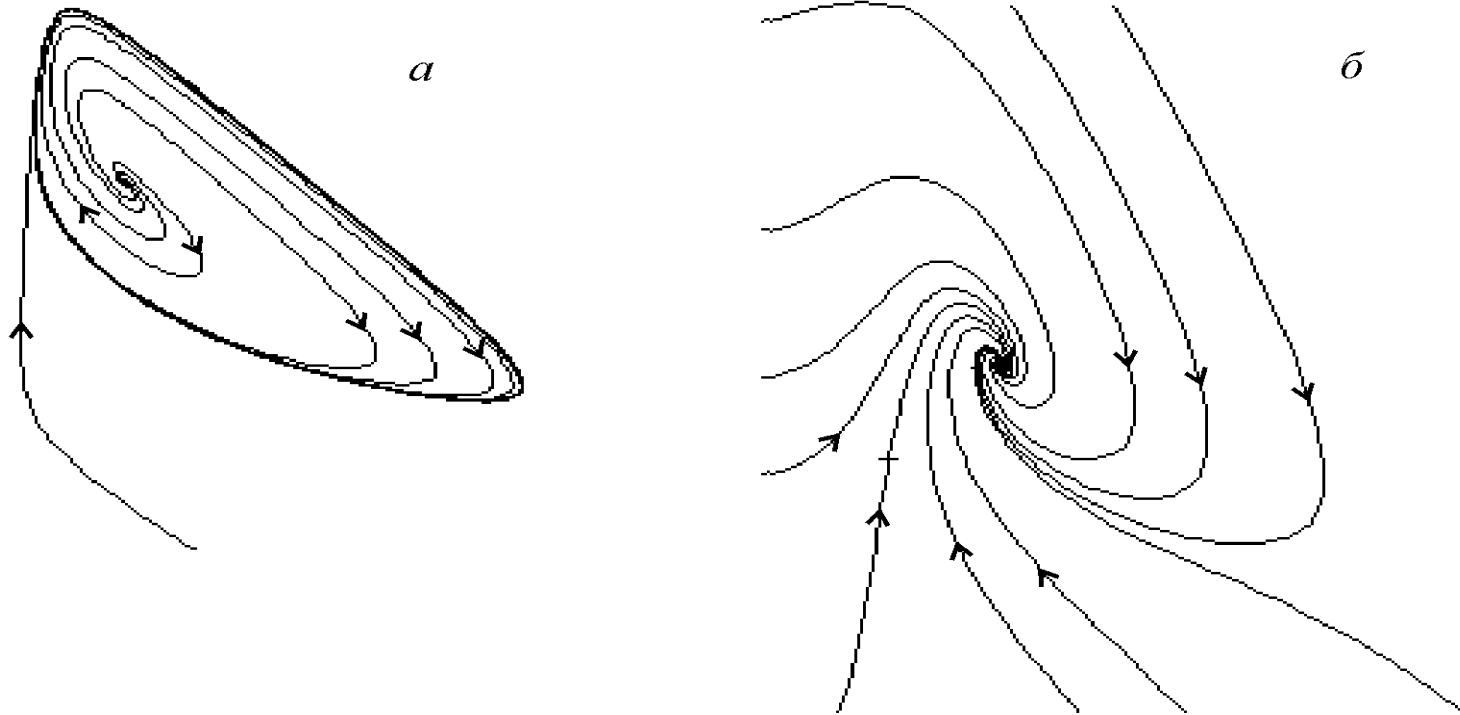
Если конечные продукты C и R удаляются из реакционного пространства, а субстрат A находится в избытке, $k_{-1} = k_{-3} = k_{-4} = 0$. Пусть также $k_{-2} = 0$. Значения остальных констант положим равными единице.

$$\frac{dx}{dt} = A + X^2 Y - (B + 1) X$$

$$\frac{dy}{dt} = BX - X^2 Y.$$

$$\bar{X} = A, \quad \bar{Y} = \frac{B}{A}.$$

Классические модели. Брюсселятор.



Фазовый портрет системы брусселятор при $B > 1 + A$ (*a*) и $B < 1 + A^2$ (*б*).

Диссипативные структуры в «распределенном брюсселяторе»

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2 Y - (B + 1)X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

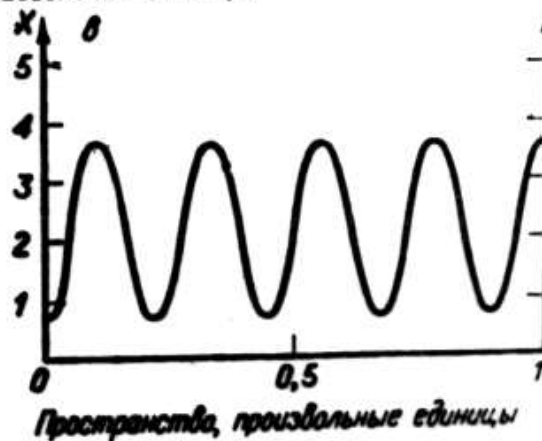
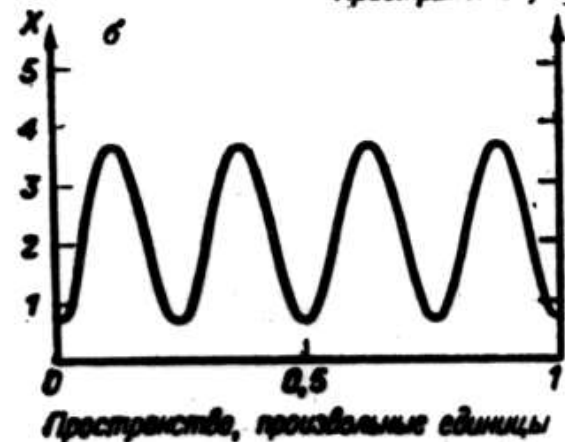
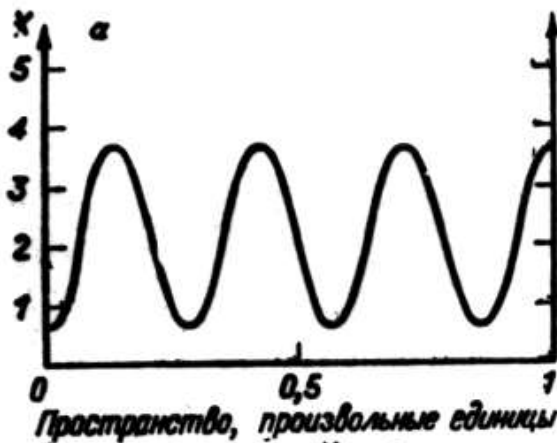
$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}$$

X – активатор,

Y – ингибитор

Условие возникновения
структур:

$$B \geq 1, \quad D_x \leq \frac{D_y (1 - \sqrt{B})^2}{A^2}$$



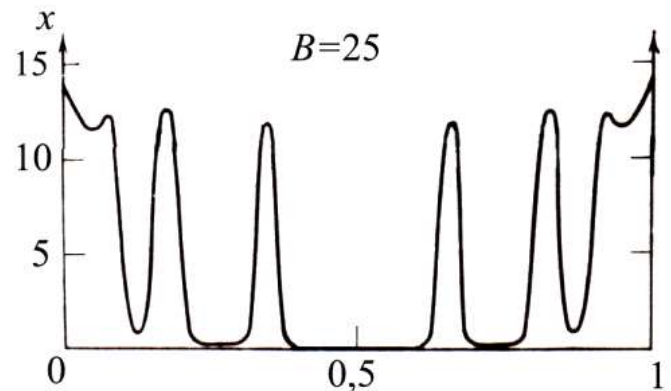
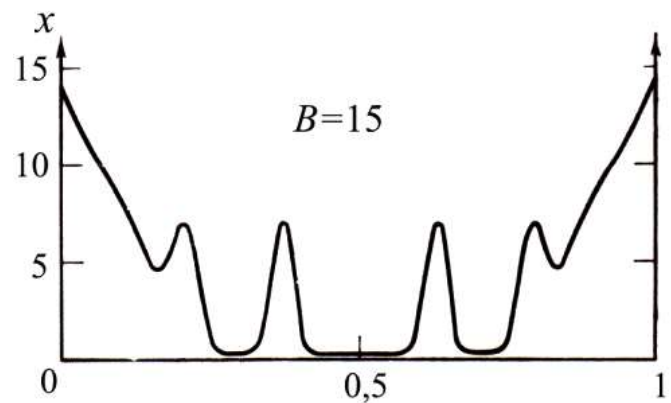
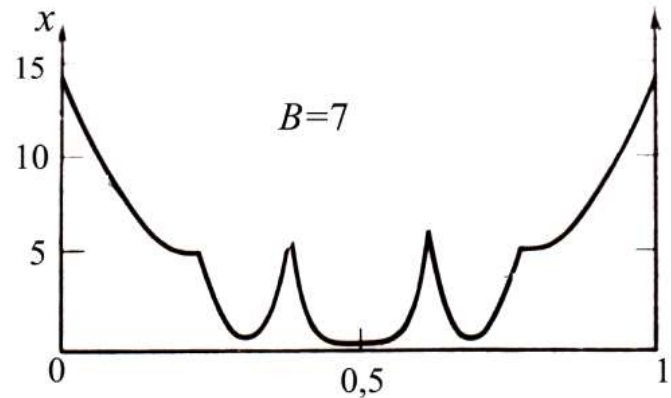
Вещество B равномерно
распределено по объему, а
концентрация вещества A
поддерживается постоянной на
границе,

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2 Y - (B+1)X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -A + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial r^2}, \quad (0 \leq r \leq l)$$

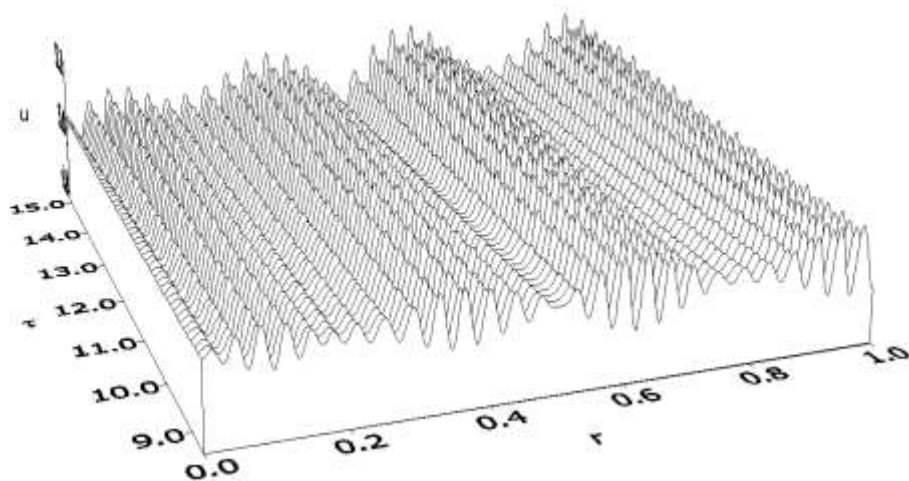
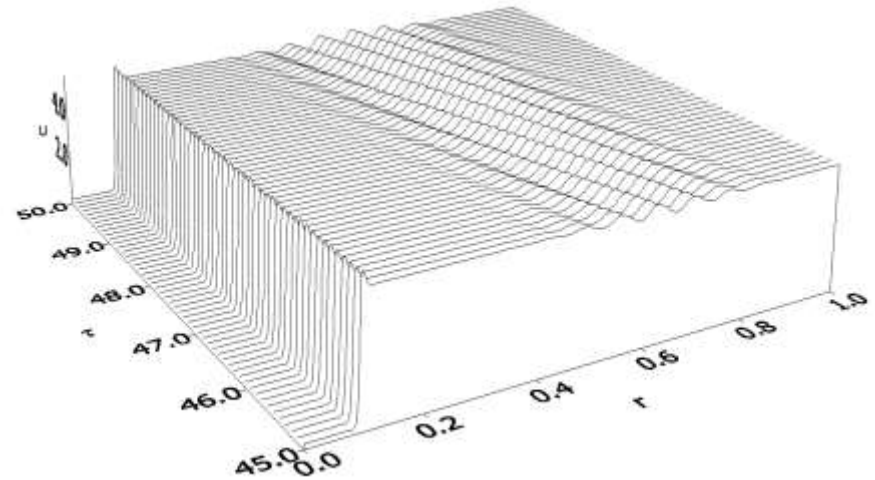
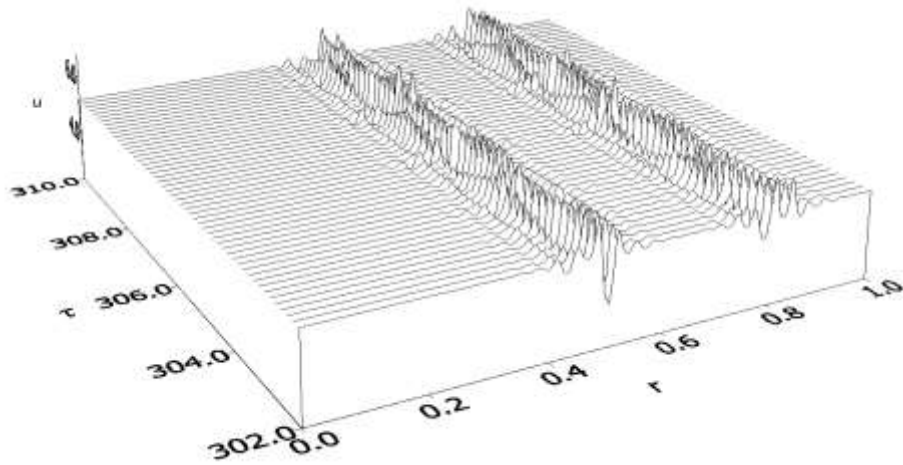
$$A(0) = A(l) = \bar{A}$$



Параметры системы: $DA = 0.026$, $Dx = 1.052 \cdot 10^{-3}$, $Dy = 5.26 \cdot 10^{-3}$, $l = 1$, (а) – $B = 7$; (б) – $B = 12$;
(в) – $B = 25$

Пространственно-распределенный брюсселятор с заряженными компонентами.

А.И.Лобанов, Т.Ю.Плюснина, Т.К.Старожилова, Г.Ю.Ризниченко, А.Б.Рубин.
Влияние электрического поля на пространственно-временные структуры в системе «Реакция-диффузия». Биофизика 2000



$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial r^2} + B_1 \frac{\partial c_1}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - B_1 \chi c_1 (c_1 - z \gamma c_2) + f(c_1, c_2)$$

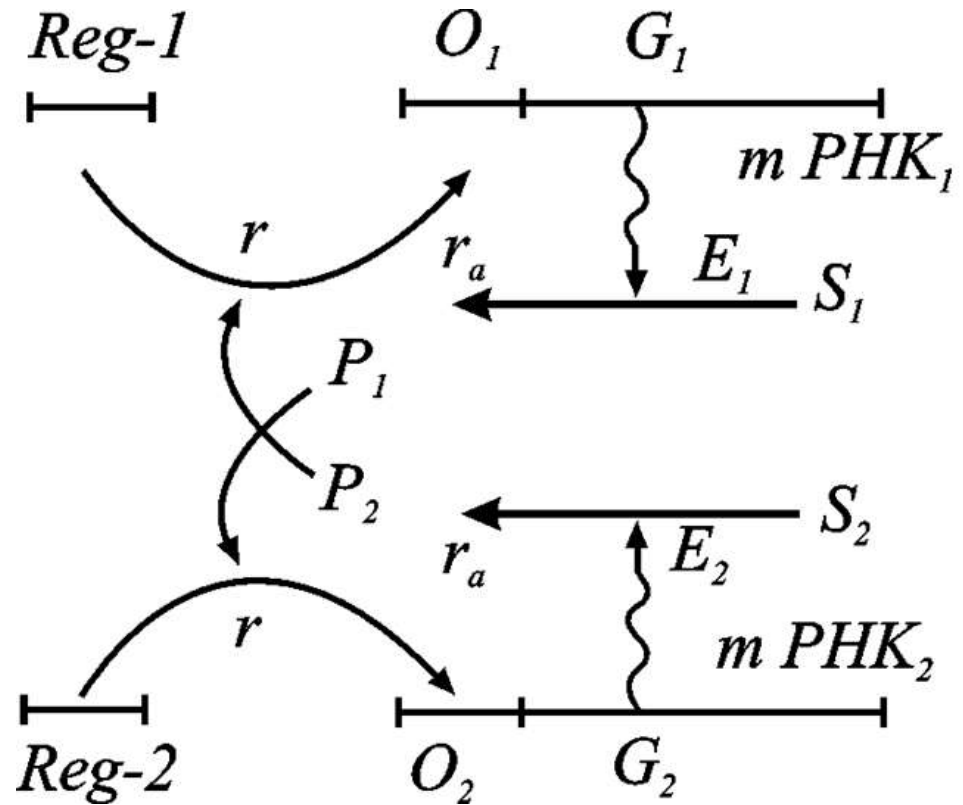
$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial r^2} - B_2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + B_2 \chi c_2 (c_1 - z \gamma c_2) + g(c_1, c_2)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = -\chi (c_1 - z \gamma c_2)$$

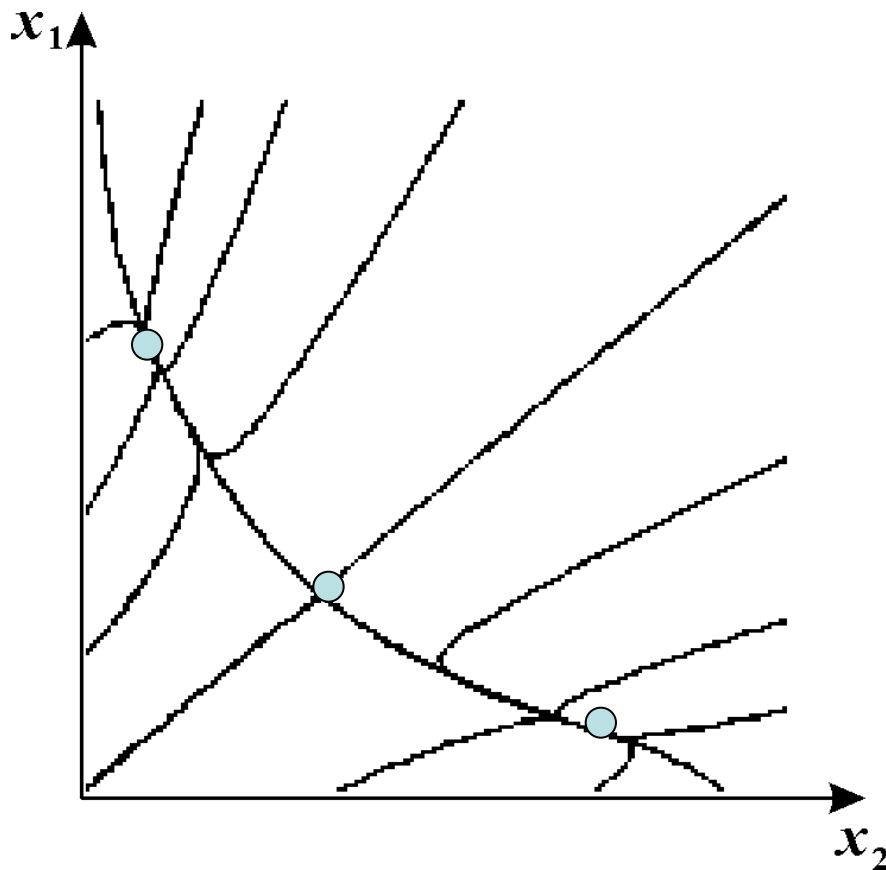
Схема синтеза двух ферментов Жакоба и Моно. Генетический триггер

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{A_1}{B_1 + P_2^m} - q_1 P_1,$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{A_2}{B_2 + P_1^m} - q_2 P_2.$$



Фазовый портрет триггерной системы Жакоба и Моно



$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{L_1}{1 + x_2^m} - x_1 ,$$

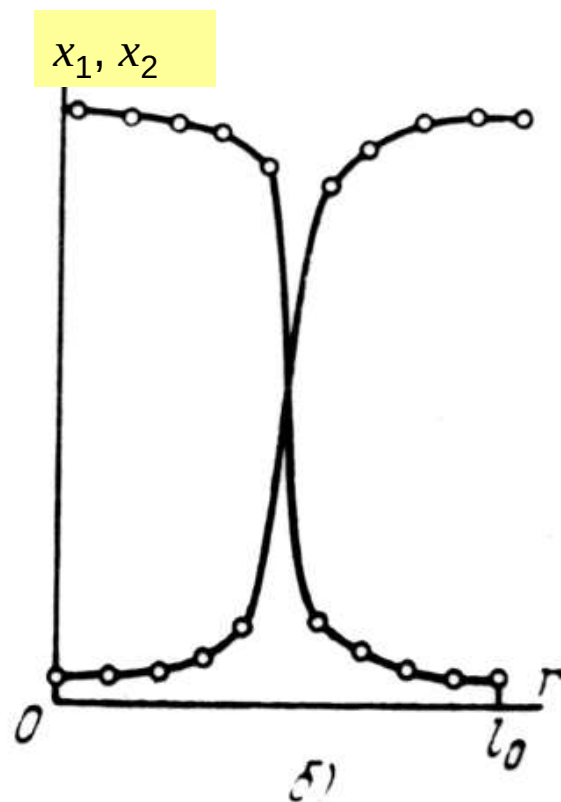
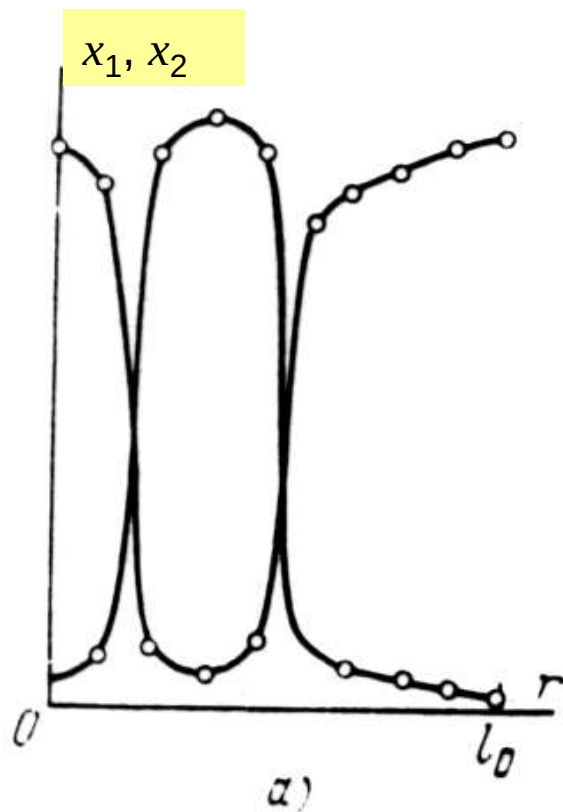
$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{L_2}{1 + x_1^m} - x_2$$

$$L_1 = L_2 = 3; \quad m = 2$$

Структуры в распределенном триггере Жакоба и Моно Модель Д.С.Чернавского и др.

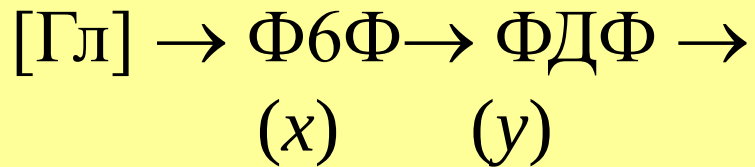
$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = \frac{L_1}{1 + x_2^m} - x_1 + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} = \frac{L_2}{1 + x_1^m} - x_2 + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$



Колебания в гликолизе

Активация



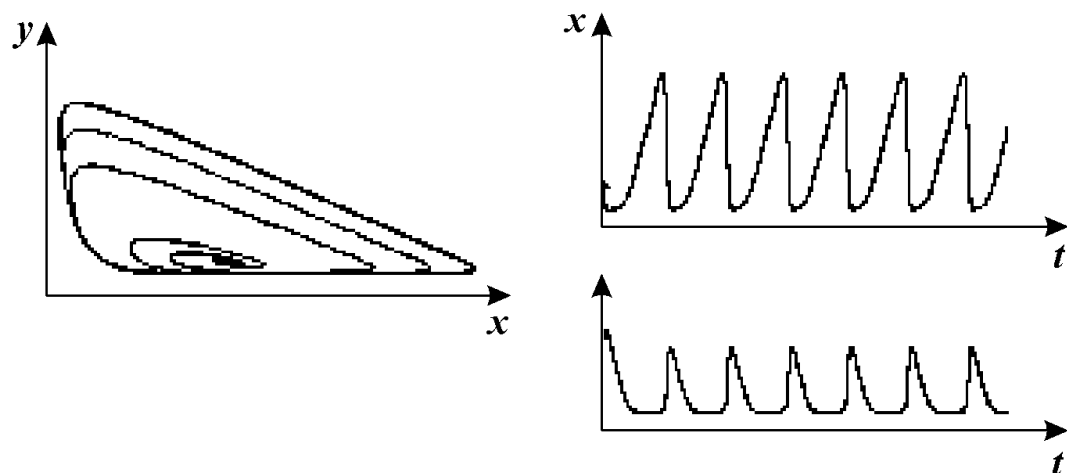
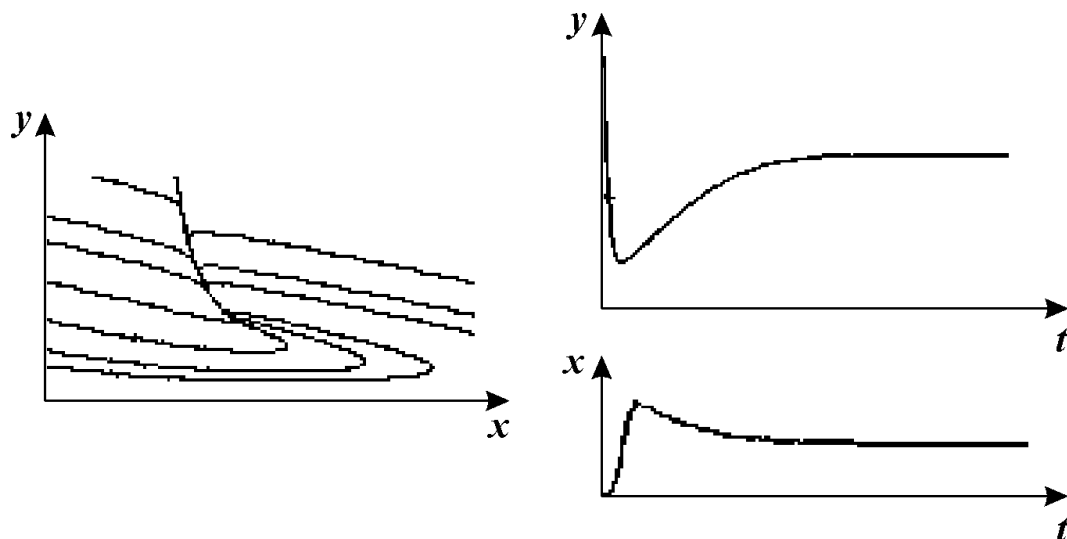
$$\frac{dx}{dt} = k - \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)}$$

$$\frac{dy}{dt} = \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)} - q \frac{y}{(K'_{my} + y)}$$

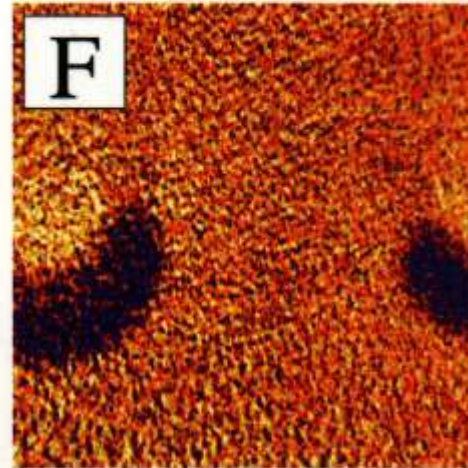
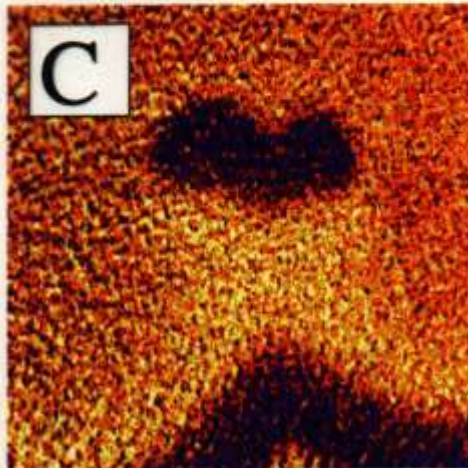
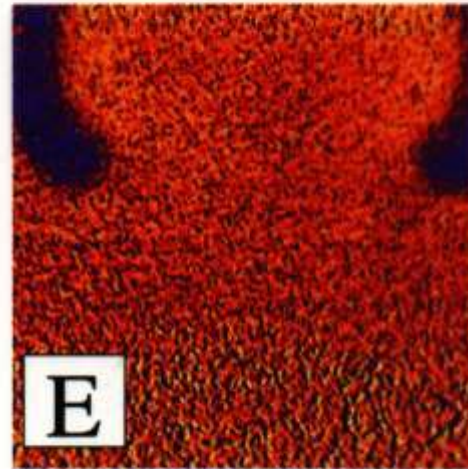
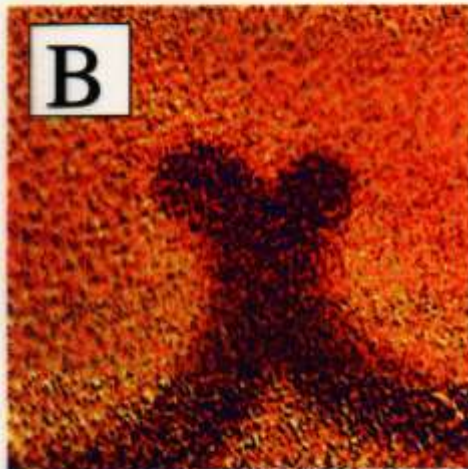
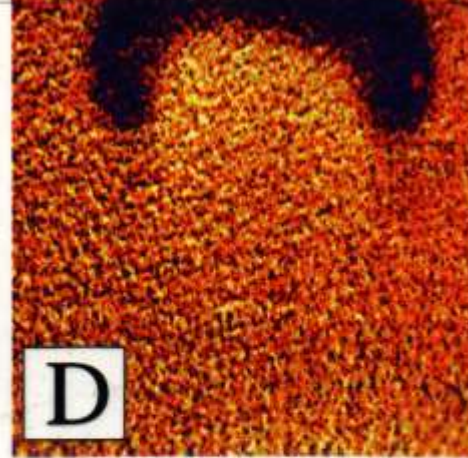
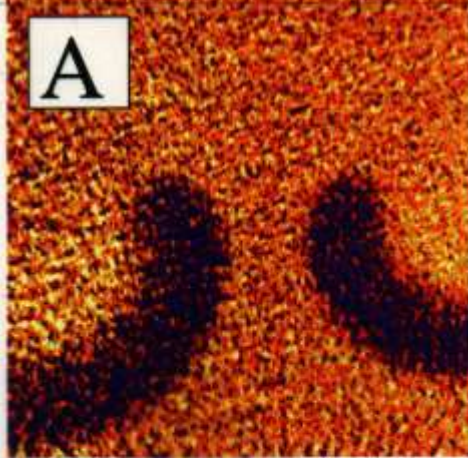
Фазовые портреты и кинетика

$$\frac{dx}{dt} = 1 - xy,$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha y \left(x - \frac{1+r}{1+ry} \right),$$



Модель гликолиза (8.10).
 Кинетика изменений
 концентраций
 фруктозо-6-фосфата (x) и
 фруктозодифосфата (y)
 (справа) и фазовый
 портрет системы (слева)
 при разных значениях
 параметров системы,
 α - бесколебательный
 процесс (узел на фазовой
 плоскости), $\alpha = 0.25$; $r = 1$.
 α - колебания с
 постоянной амплитудой и
 фазой (предельный цикл
 на фазовой плоскости),
 $\alpha = 8$; $r = 0.5$.



Структуры в
гомогенате
дрожжей
Распределенная
система гликолиз.

A-F -
последовательные
моменты времени

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 1 - xy + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \alpha y \left(x - \frac{1+r}{1+ry} \right) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2},$$



Дриш Ханс (Driesch Hans Adolf Eduard, 1867-1941) - немецкий биолог, эмбриолог, философ.

установил существование «эмбриональных регуляций». Он показал, что после экспериментального нарушения структуры зародыша в результате микрохирургического изъятия, добавления или перемещения его материала организм воссоздает свою структуру

Модели морфогенеза

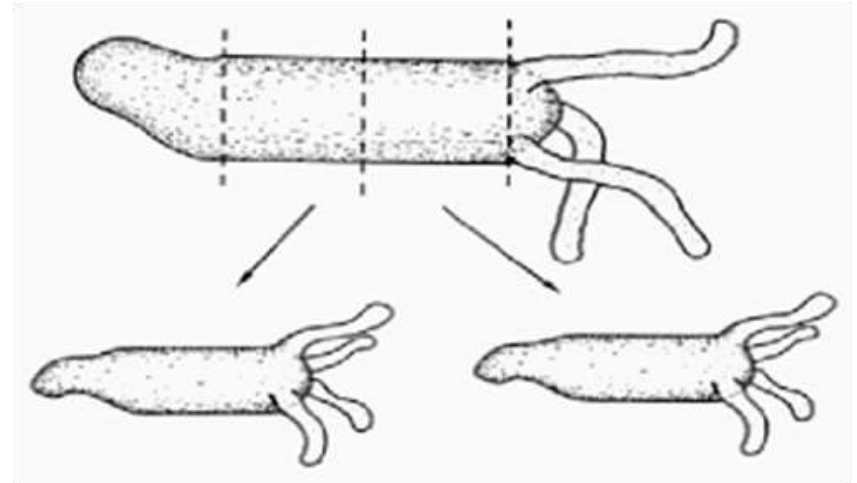


Гурвич Александр Гаврилович (1874-1954) – русский советский биолог, автор трудов по цитологии, эмбриологии, биофизике, теоретической биологии. Впервые ввёл в эмбриологию понятие морфогенетического (биологического) поля

Морфогенез - каскад морфогенетических актов
Единое морфогенетическое поле зародыша подразделяется на множество морфогенетических полей.

Каждый из морфогенетических актов включает «пространственную разметку» области, т.е. генерацию пространственной информации, которая затем фиксируется в соответствующем акте дифференцировки клеток.

Модель Гидры Гирера и Майнхарда



Гидра (*Hydra*) – простой хорошо изученный практически одномерный организм

Уже ранние опыты Трамбле (18 век) показали, что при регенерации сохраняется полярность фрагмента. Если разрезать тело гидры поперек на несколько цилиндрических фрагментов, то на каждом из них ближе к бывшему оральному концу регенерируют гипостом и щупальца («голова» - оральный конец тела), а ближе к бывшему аборальному полюсу — подошва («нога»). При этом у тех фрагментов, которые располагались ближе к «голове», быстрее регенерирует «голова», а у располагавшихся ближе к «ноге» — «нога».

Gierer A. and Meinhardt H. A theory of biological pattern formation. *Kybernetik* **12**(1): 30-39, 1972

Meinhardt H. Models of biological pattern formation. London, Academic press, 1982

Meinhardt H. The algorithmic beauty of sea shells. Berlin, Springer-Verlag, 1995

$$\frac{\partial A}{\partial t} = F(A, B) + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial r^2}$$

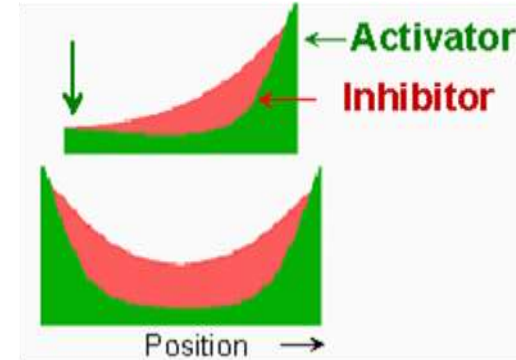
$$\frac{\partial B}{\partial t} = G(A, B) + D_B \frac{\partial^2 B}{\partial r^2}$$

$$F(A, B) = k_1 - k_2 A + \frac{k_3 A^2}{B},$$

$$G(A, B) = k_4 A^2 - k_5 B.$$

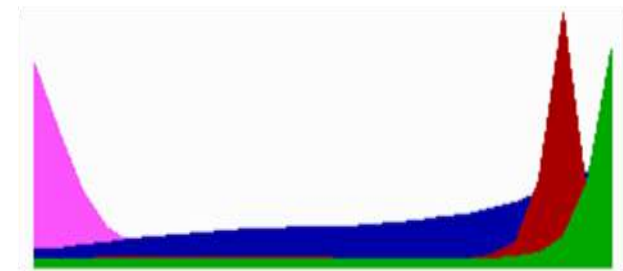
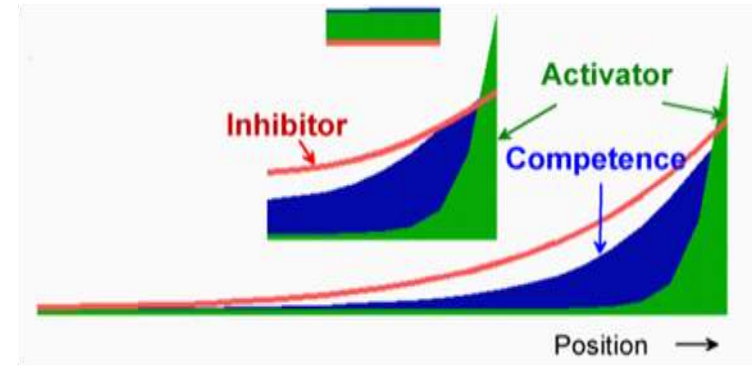
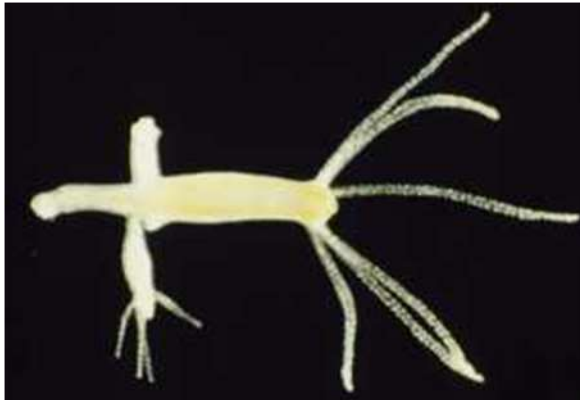
A – активатор, быстро спадающая ф-ция
B – ингибитор

В процессе роста гидры уровень ингибитора становится низким, и включается новая активация – возможен новый источник «головы»



Активатор головы — пептид из 11 аминокислот (pGlu-Pro-Pro-Gly-Gly-Ser-Lys-Val-Ile-Leu-Phe), активный в пикомолярной концентрации.
Ингибитор «головы», активатор и ингибитор «ноги» также являются пептидами

С сайта Н. Mainhardt



нога

голова



Перевод 1 тома Д.Мюррей



Джеймс Д. Мюррей — профессор университетов Вашингтона и Оксфорда, член Королевского научного общества Великобритании и иностранный член Французской Академии наук, имеет почетные звания многих университетов мира. Автор более 200 научных статей и нескольких книг, основатель и директор Центра математической биологии университета в Оксфорде.

Джеймс Мюррей
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ



БИОФИЗИКА
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Джеймс Мюррей
**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ
БИОЛОГИЯ**



ТОМ 1: ВВЕДЕНИЕ



Раскраска шкур животных



- наблюдаемая раскраска шкуры животного, например, зебры или леопарда, определяется лежащими в основе распределениями химических веществ, которые закладываются на стадии эмбриогенеза в течение первых недель развития зародыша.
- При этом генетически детерминированные клетки – меланобласты – мигрируют к поверхности эмбриона и превращаются в специализированные пигментные клетки – меланоциты, которые располагаются в базальных слоях эпидермиса.
- Раскраска волосяного покрова определяется меланоцитами, приносящими в волосяные фолликулы меланин, который затем поступает в волосы и определяет их цвет.
- Независимо от биохимических и клеточных деталей процесса, для моделирования важно, что характерный размер цветовых неоднородностей значительно больше размера одной клетки.
- Например, известно, что размер паттерна эмбриона, соответствующего будущему пятну на шкуре леопарда, составляет около 0.5 мм в диаметре, что составляет около 100 клеток.

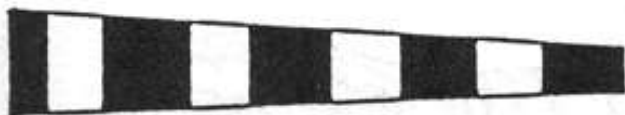
Модели, описывающие раскраску шкур

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= f(u, v) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, & h(u, v) &= \frac{p u v}{1 + u + K u^2} \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= g(u, v) + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial r^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}f(u, v) &= a - u - h(u, v), \\ g(u, v) &= \alpha (d - v) - h(u, v)\end{aligned}$$

Здесь u, v – безразмерные концентрации «морфогенов», a, b, α, ρ, K – положительные параметры.

Модели раскраски шкур



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Рисунок зависит от формы и размеров



Леопардиха с детьми



а – формирование полос в основании ноги зебры; б – результаты моделирования (Murray, 1993)



а

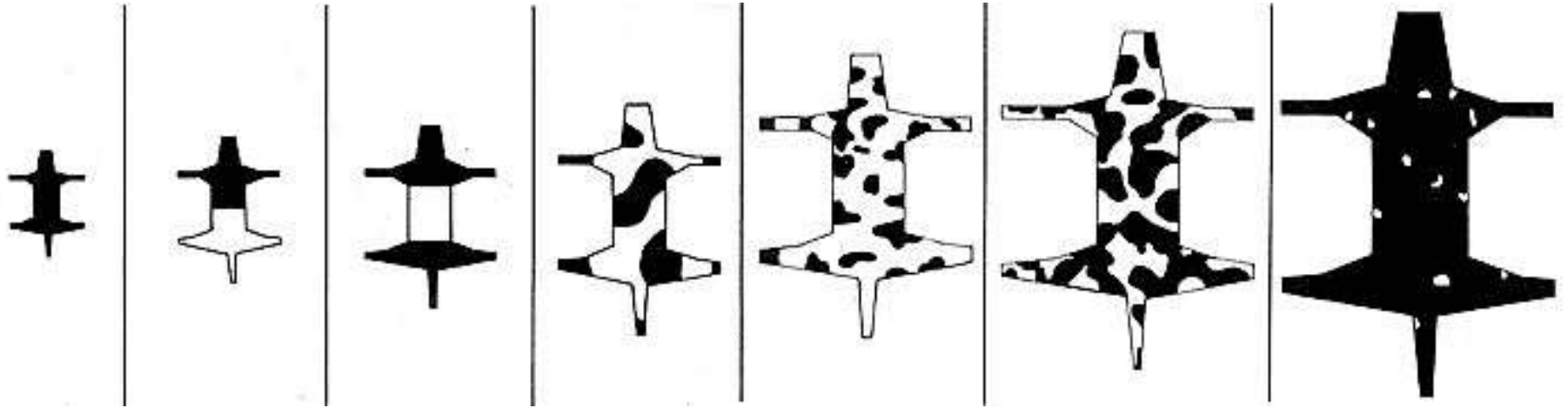


б

Зебры

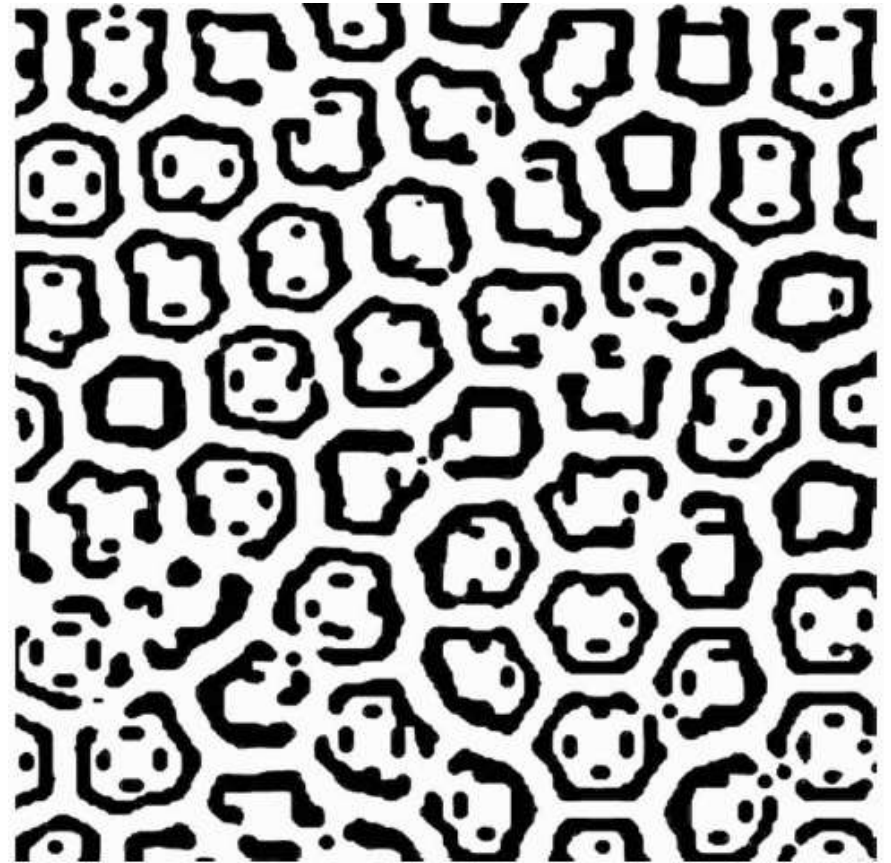
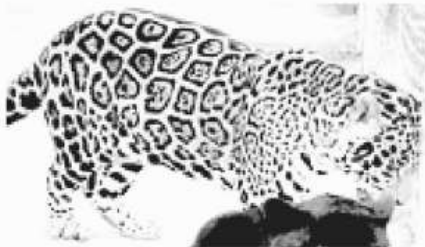
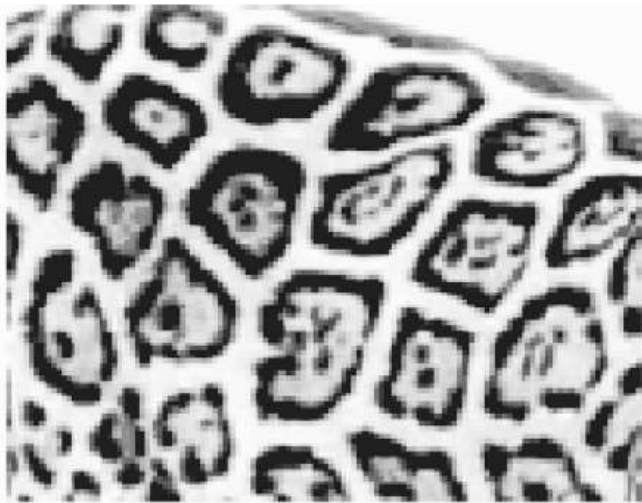


Влияние размеров на моделируемые структуры раскраски для обобщенной формы животного

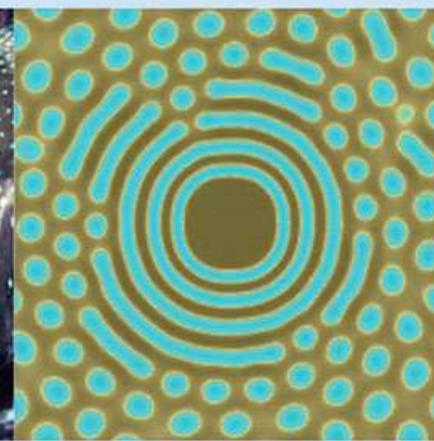
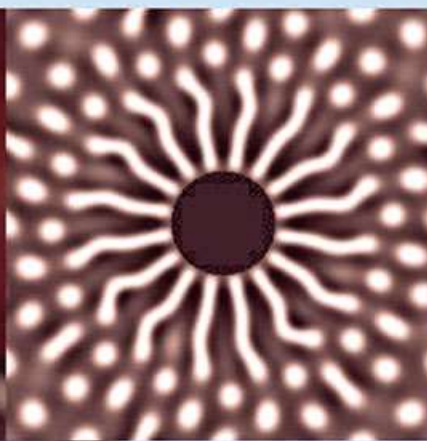
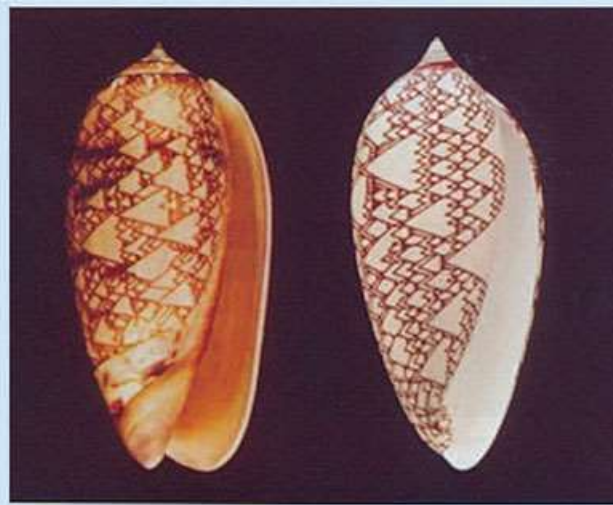
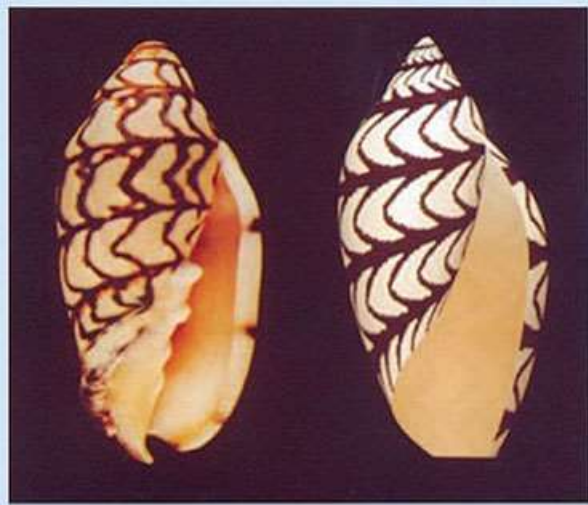


Увеличение размеров при фиксированных остальных параметрах дает поразительное разнообразие структур. Реакционно-диффузионная модель согласуется с теми наблюдениями, что маленькие животные, такие как мыши, имеют равномерно окрашенные шкуры, животные промежуточных размеров - узорчатые шкуры, а окраска крупных животных, таких как слоны, снова однородна

Структуры Тьюринга

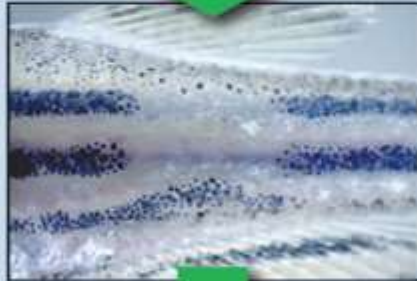


Liu, R. T., Liaw, S. S., and Maini, P. K., Two-stage Turing model for generating pigment patterns on the leopard and the jaguar, *Physical Review E* **74**, 011914 (2006).

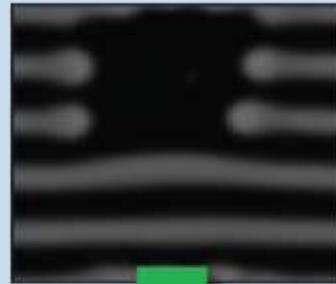


Реакционно-диффузионные модели позволяют воспроизвести самые причудливые узоры, встречающиеся в живой природе. На каждой фотографии слева — природный объект, справа — имитация его окраски при помощи модели Тьюринга. Изображение из статьи Kondo, Miura, 2010. [Reaction-Diffusion Model as a Framework for Understanding Biological Pattern Formation](#). Science **329**, 1616

А



Б



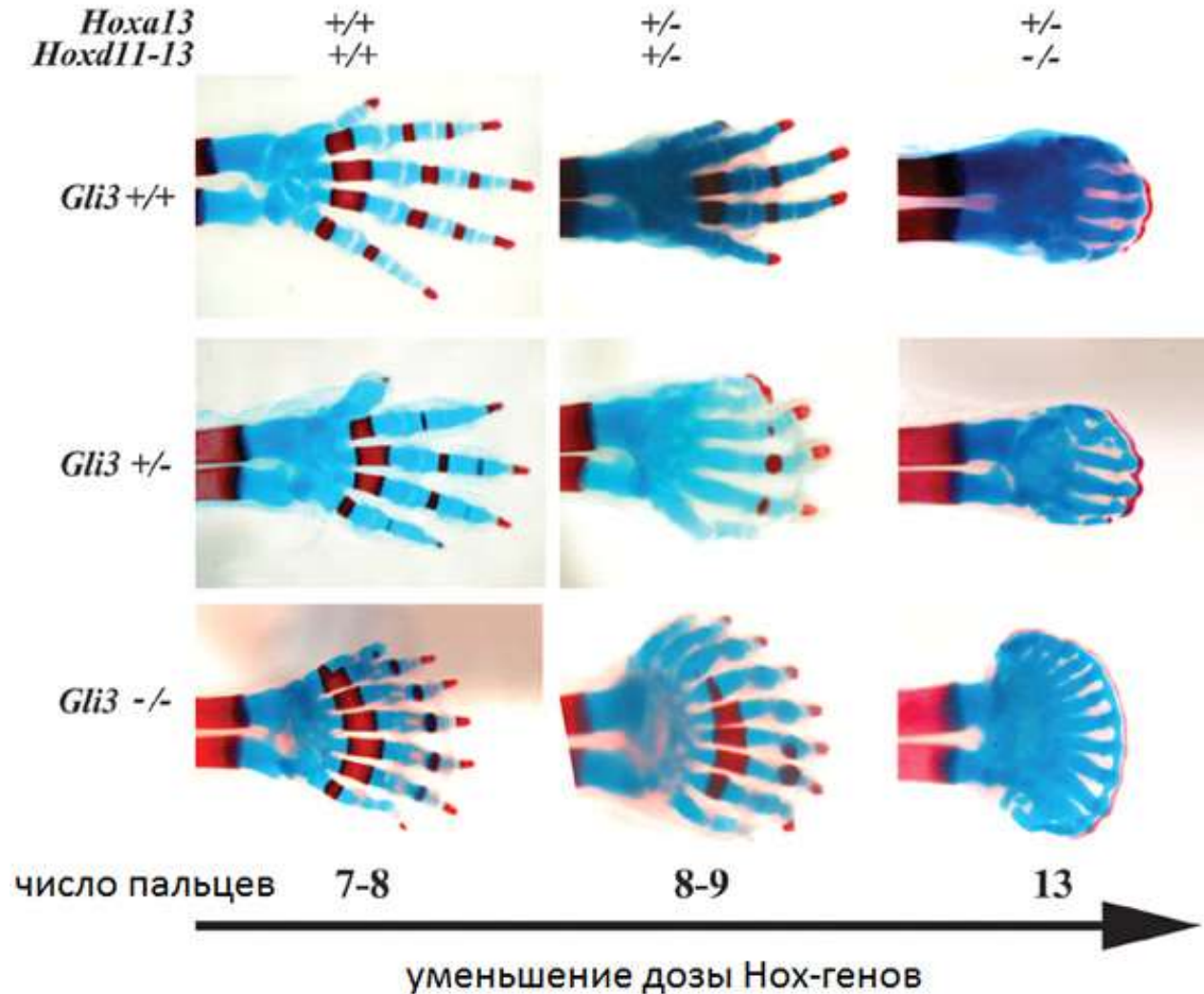
Рыба-зебра

Movement of zebrafish stripes and the interaction network among the pigment cells.

Рисунок раскраски рыбы-зебры формируется черными пигментными клетками (меланофорами) и желтыми пигментными клетками (ксантофорами). Рисунок образуется в результате взаимодействия этих клеток. (А) Меланофоры двух черных полос удалены с помощью лазера, записан процесс восстановления рисунка.

(Б) Симуляция процесса с помощью модели типа Тьюринга

Пальцы передней конечности новорожденных мышат с разными наборами отключенных генов-регуляторов. *Слева вверх* — нормальный мышонок (контроль). *Сверху вниз* уменьшается активность сигнальной системы *Sonic hedgehog/Gli3*, *слева направо* — отключаются гены *Ноха13* и *Нохd11-13*. *Красным цветом* отмечена костная ткань, *синим* — хрящевая

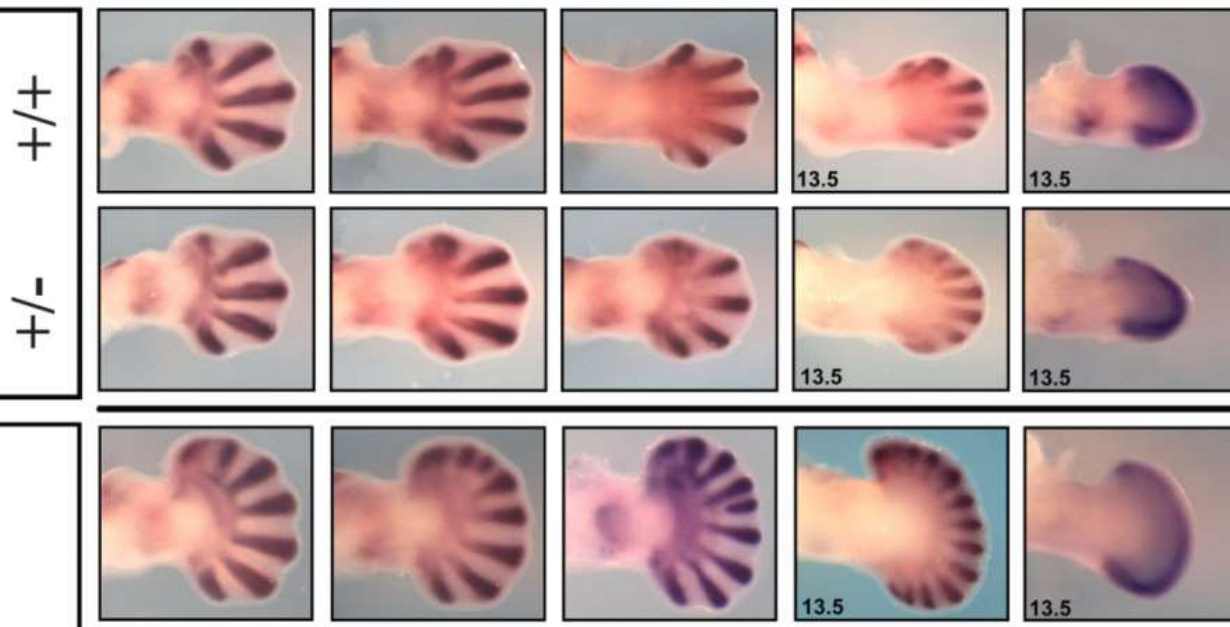


Rushikesh Sheth, Luciano Marcon, M. Félix Bastida, Marisa Junco, Laura Quintana, Randall Dahn, Marie Kmita, James Sharpe, Maria A. Ros. [Hox Genes Regulate Digit Patterning by Controlling the Wavelength of a Turing-Type Mechanism](#) // *Science*. 2012. V. 338. P. 1476–1980.

Hoxa13
Hoxd11-13

+/+	+/-	+/+	+/-	-/-
+/+	+/-	-/-	-/-	-/-

Gli3



Увеличение числа пальцев

7-9

8-9

9-11

12-14



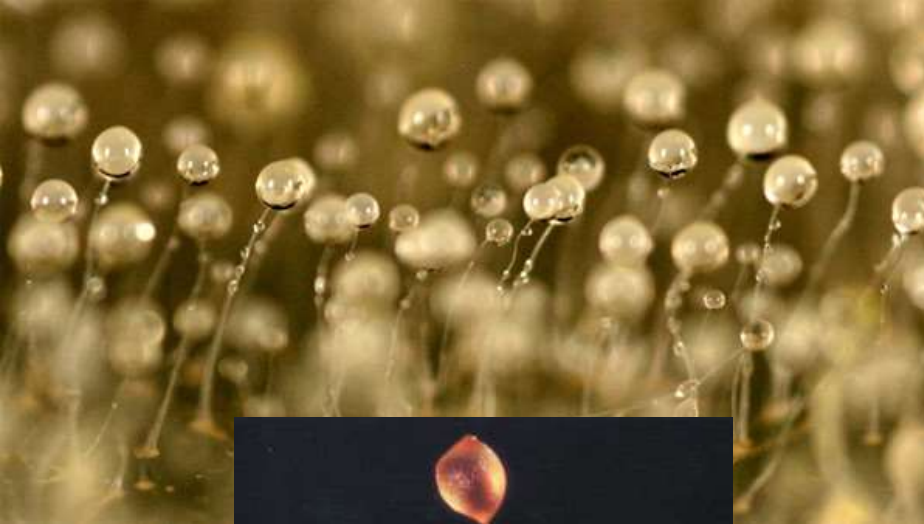
Уменьшение дозы хокс-генов

Mouse fingers

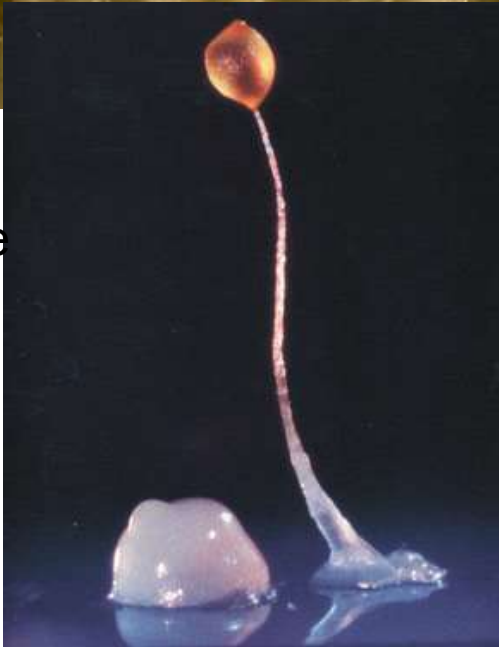
Формирование пальцев у мышиных эмбрионов с разными комбинациями включенных и выключенных генов-регуляторов. Внизу показаны результаты моделирования закладки пальцев у мышей *Gli3*^{-/-} на основе механизма Тьюринга

Dictyostelium discoideum

Образование псевдоплазмодия



Плодовое
тело



Ползущий слизевик



$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

Коллективные
слизевики *Dictyostelium*
discoideum.

Хемотаксис



Полежаев Андрей
Александрович, ФИАН

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \gamma u \left(g \frac{v^2 + A^2}{v^2 + 1} - \delta v \right) + D_v \Delta v,$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = B - (1 + H v) g,$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \Delta u - \nabla \cdot \left(\chi (g - g_0)^4 u \nabla v \right).$$

В условиях голодания популяции
слизевиков агрегируют благодаря
волнам цАМФ в среде,
создаваемой самими клетками.

v - концентрация хемоаттрактанта цАМФ

g - концентрация рецепторов

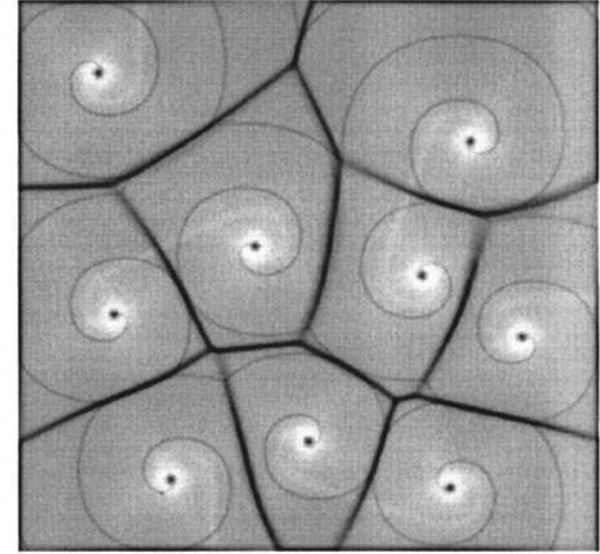
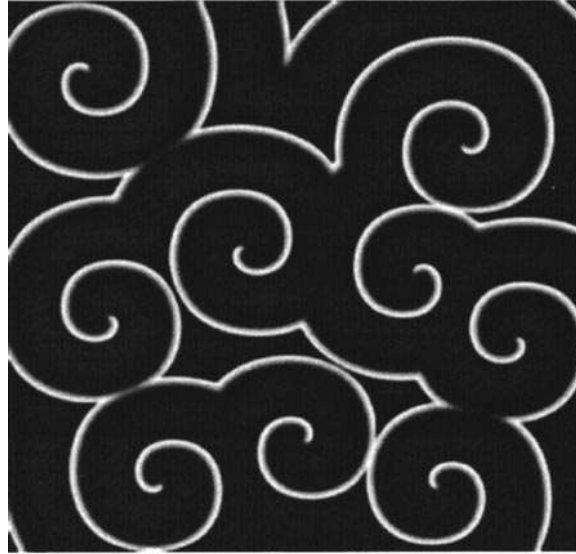
u - концентрация клеток.

Polezhaev et al., 1998; 2005

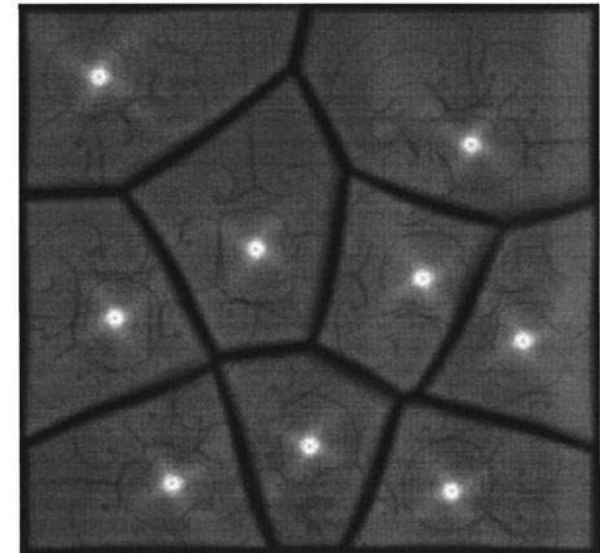
Динамические модели процессов в клетках и
субклеточных наноструктурах. Изд. РХД 2010

Модели агрегации амеб

Начальный этап агрегации



Конечный этап агрегации



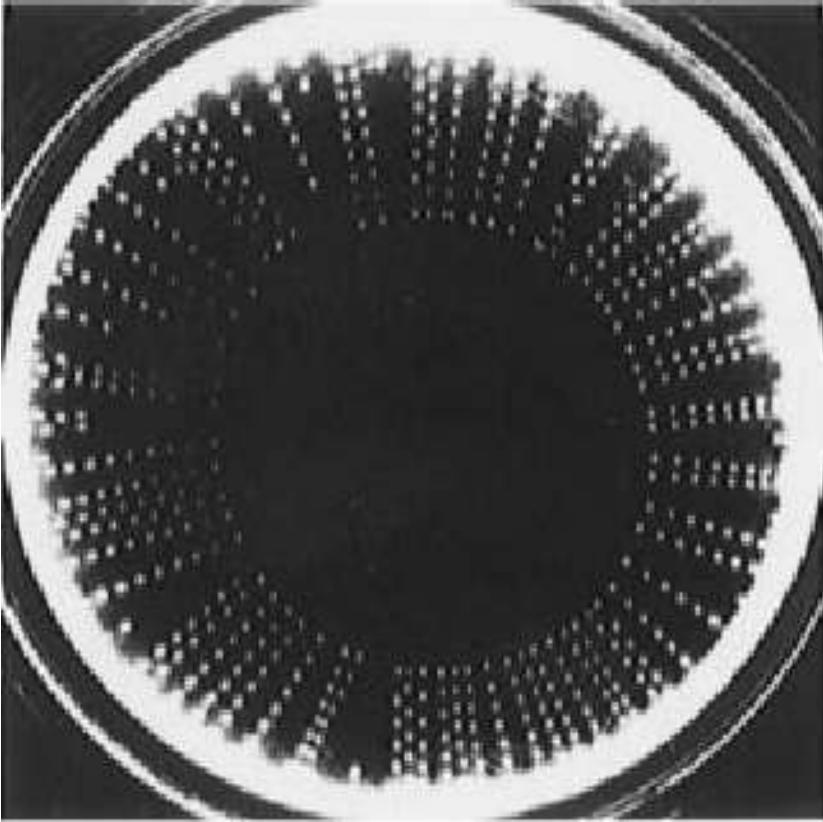
Концентрация цАМФ

Плотность слизевиков

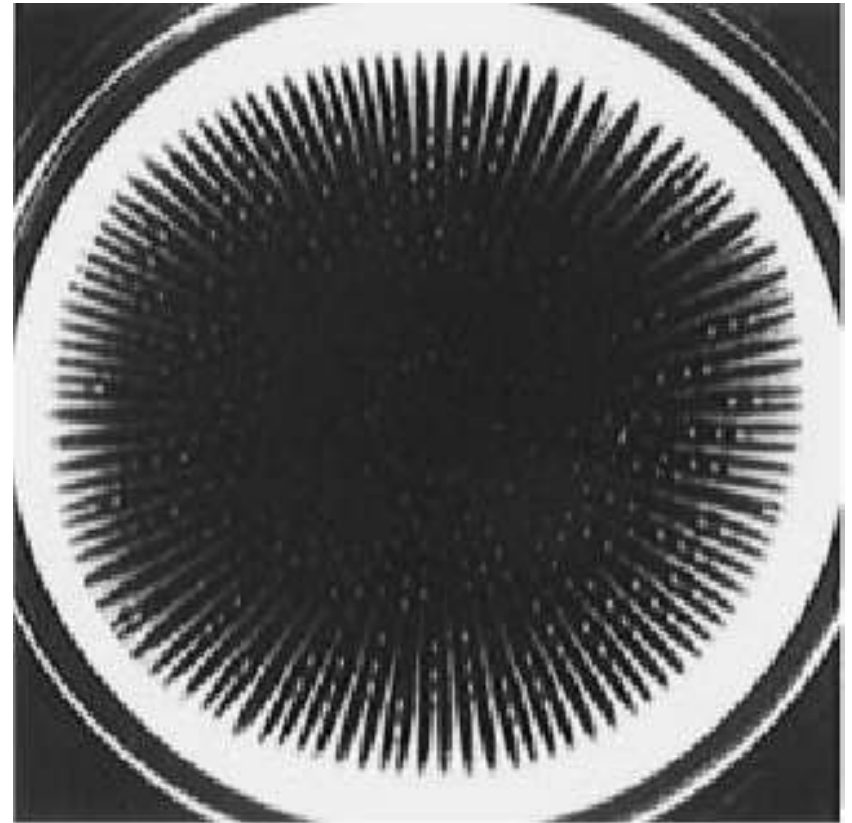
Полежаев А.А. Механизмы биологического морфогенеза. В книге: Динамические модели процессов в клетках и субклеточных наноструктурах. Изд. РХД 2010

Примеры структур в колониях бактерий *E. Coli*, в экспериментах Будрене и Берга (Budrene, Berg, 1991)

E. Coli обладают хемотаксисом к аспартату, секретлируемому в среду клетками

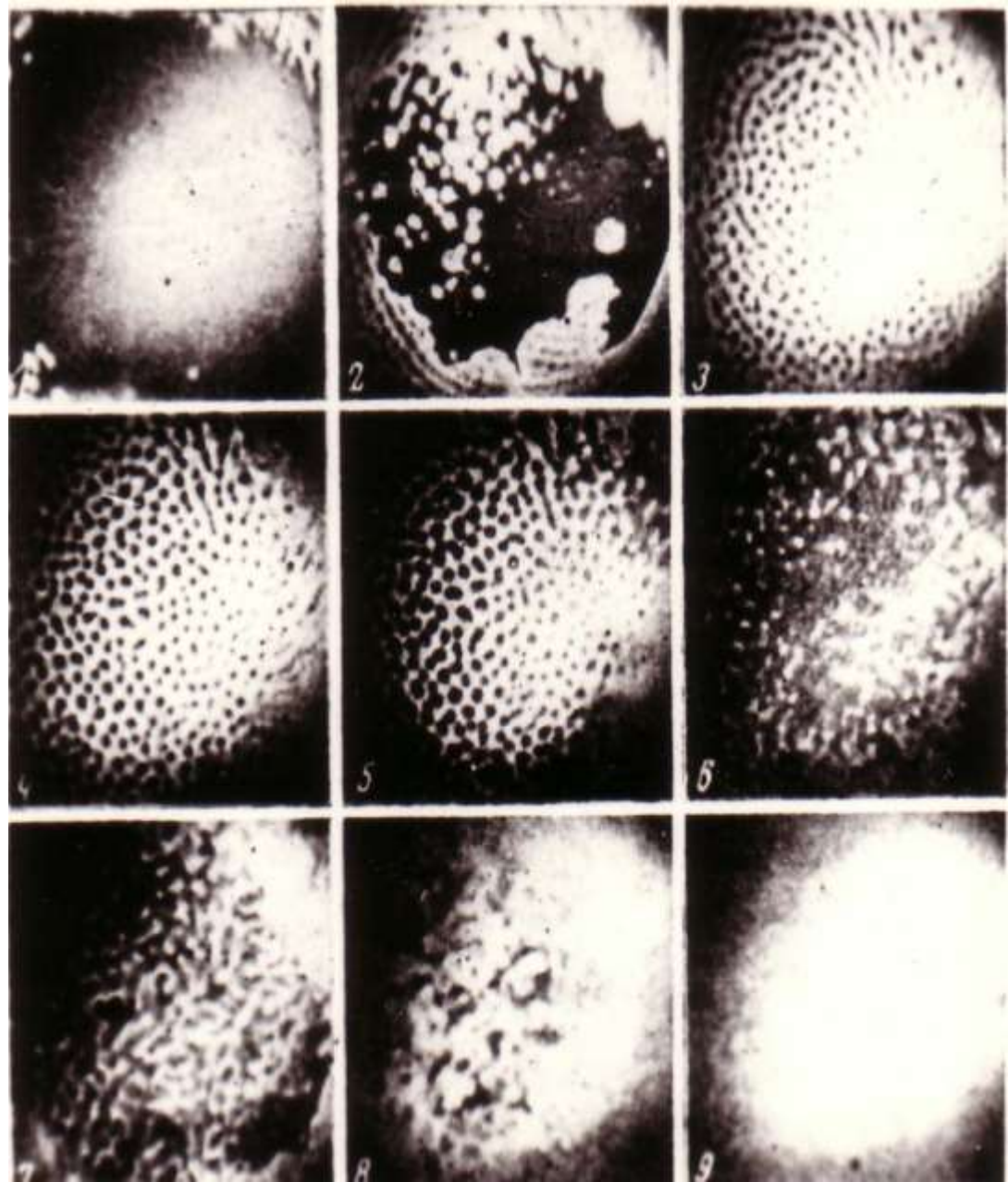
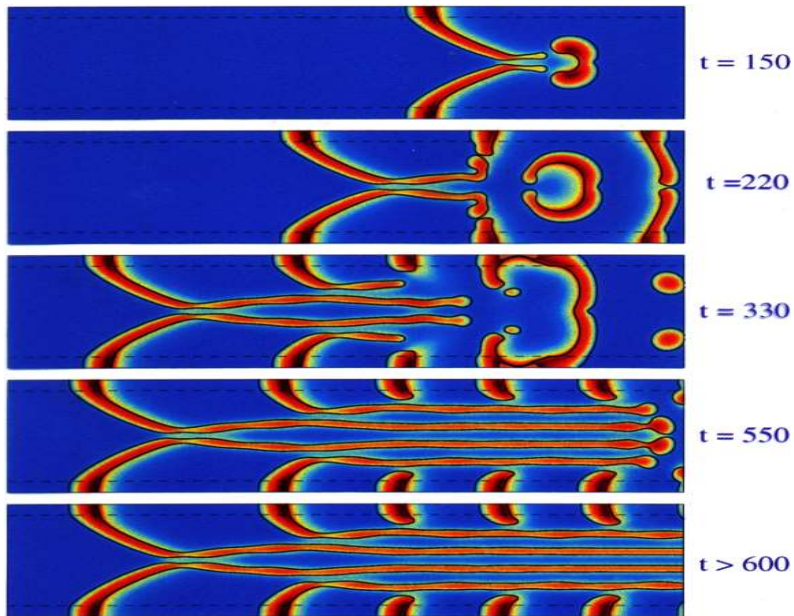


радиально выстроенные пятна



радиально ориентированные полосы

Реакция Белоусова- Жаботинского



Реакция Белоусова-Жаботинского — восстановление малоновой кислоты в присутствии ионов церия

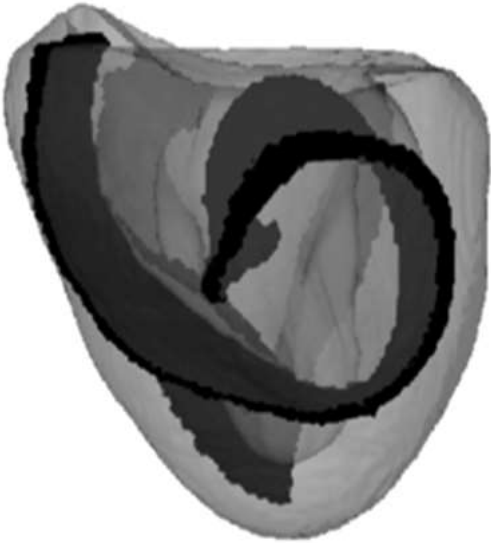


Белоусов, Б., П. (1958). Периодически действующая реакция и ее механизмы.

Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 год. Москва, с. 145.

- Жаботинский А.М., Концентрационные колебания. М., Наука, 1974, 180 с.

а



б



Трехмерный
вращающийся
вихрь (реентри)
в желудочках

собаки (а, б),

модель

(Aliev and

Panfilov 1996)

и в реакции

Белоусова-

Жаботинского,

эксперимент (в,г)

(Алиев, 1994).



в

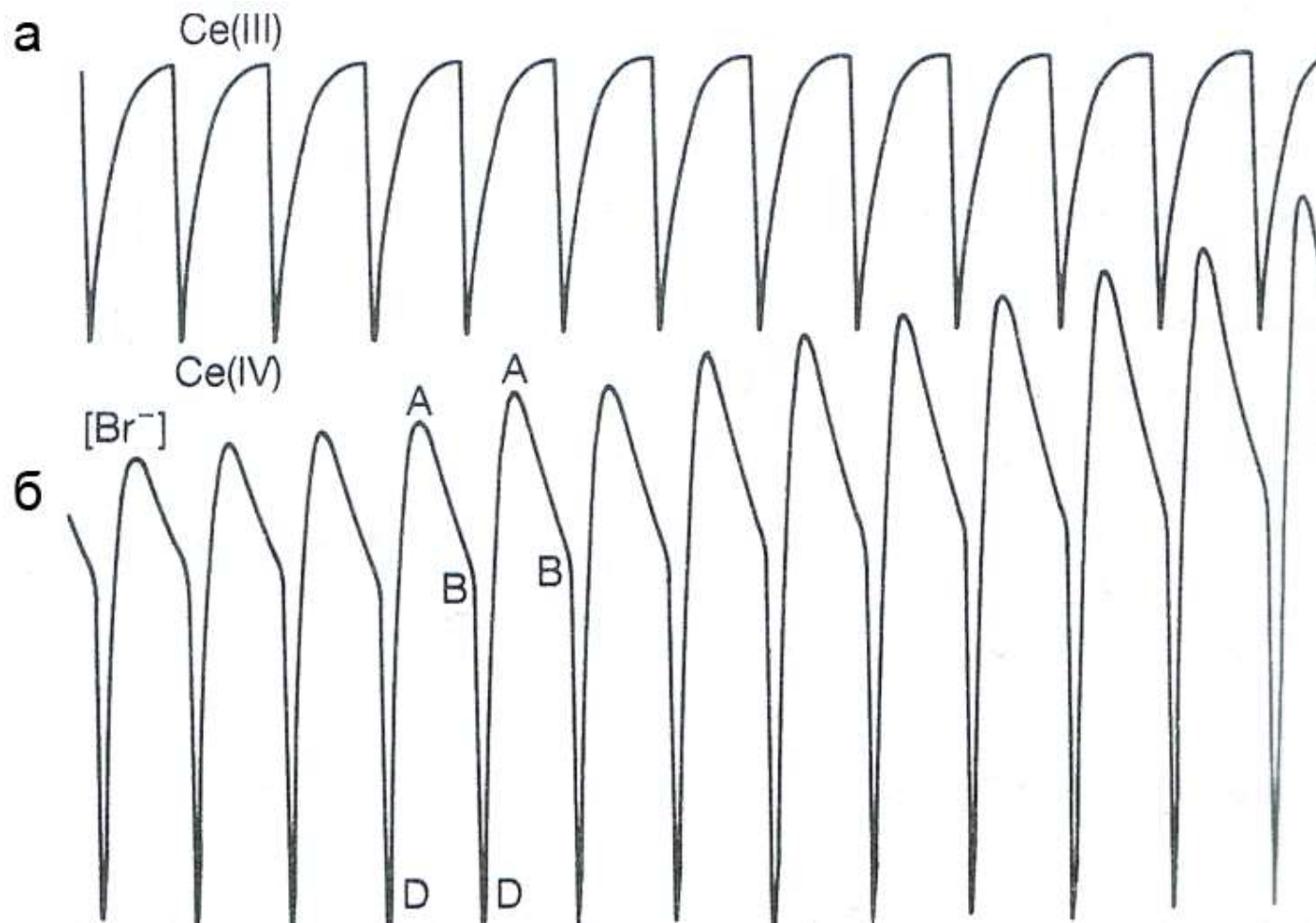


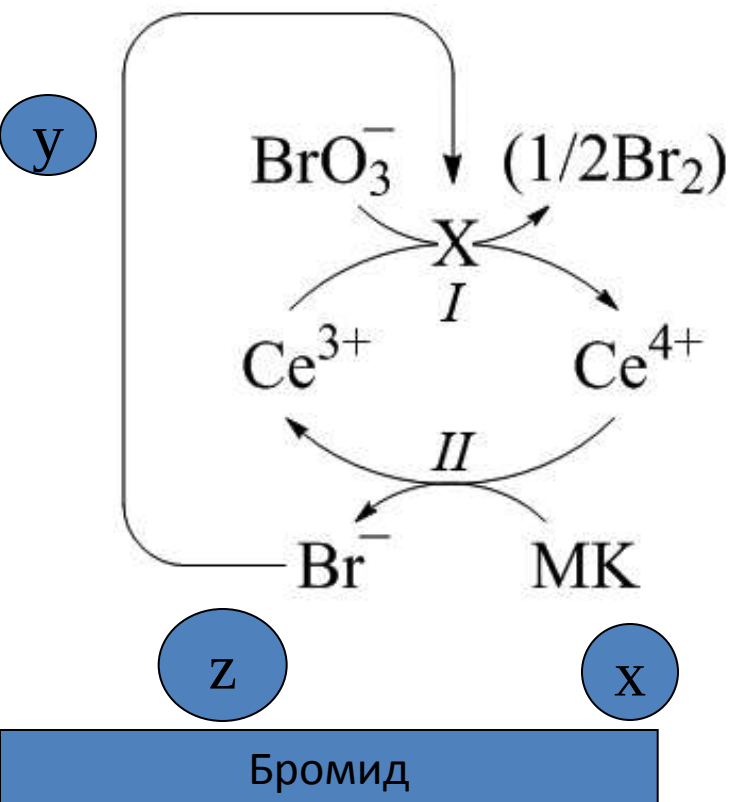
г

Из статьи Белоусова

- Такое чередующееся изменение окраски от бесцветной до желтой и наоборот, наблюдается неопределенно долго (час и больше), если составные части реакционного раствора были взяты в определенном количестве и в соответствующем общем разведении. Так, например, периодическое изменение окраски можно наблюдать в 10 мл водного раствора следующего состава: лимонная кислота 2.00 г, сульфат церия 0.16 г, бромат калия 0.20 г, серная кислота (1:3) 2.00 мл. Воды до общего объема 10 мл».

Экспериментально наблюдаемые показания, снятые с платинового электрода $[\text{Ce}^{4+}]$, (а) и электрода, регистрирующего ток ионов бромидов $[\text{Br}^-]$ (б). Начальные концентрации реагентов: $[\text{BrO}_3^-] = 6.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; [малоновая кислота] = 0.275 M; $[\text{Ce(IV)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Максимальная амплитуда колебаний на электроде – 100 мВ, что соответствует изменению концентрации в 100 раз, период колебаний – около 1 мин (Gray and Scott, 1994)





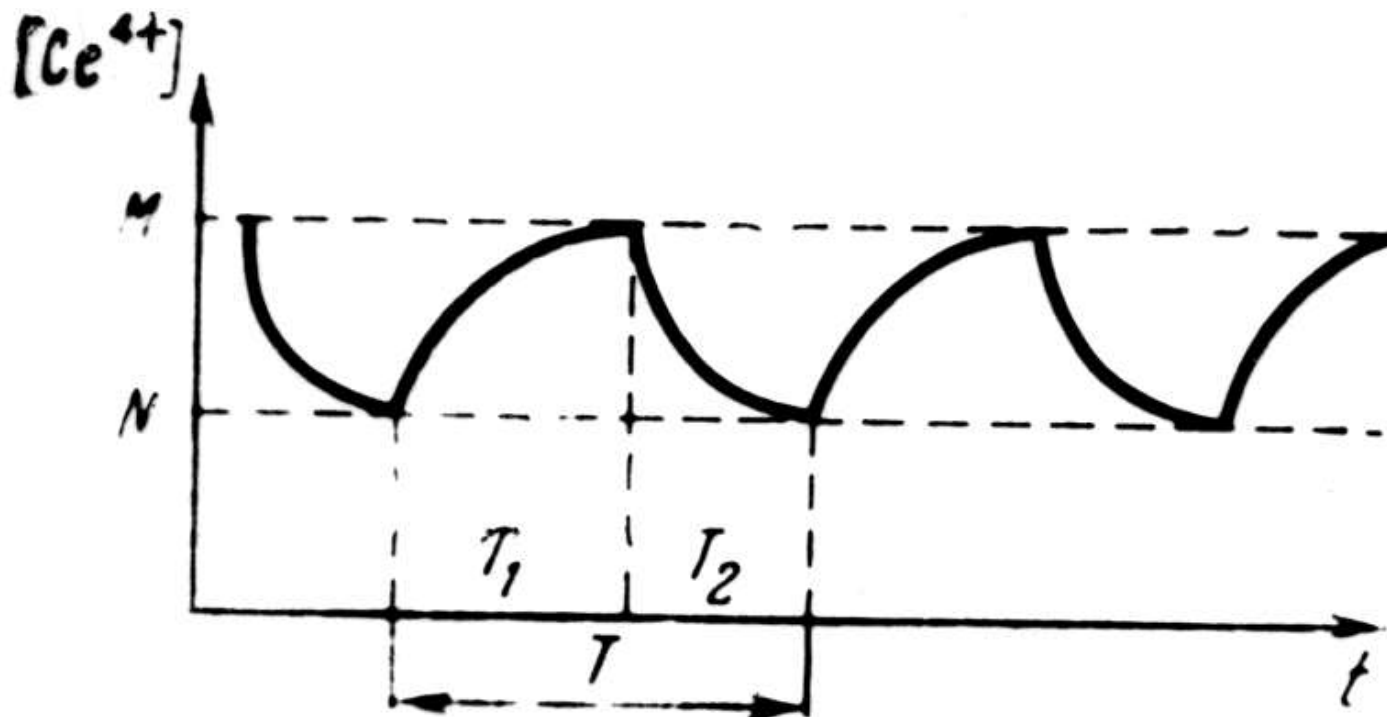
Броммалоновая к-та



А.М.Жаботинский
1938-2008

Схема реакций
Белоусова-
Жаботинского.
Восстановление
ионов церия в
присутствии
броммалоновой
кислоты

Колебания в системе реакций Белоусова-Жаботинского

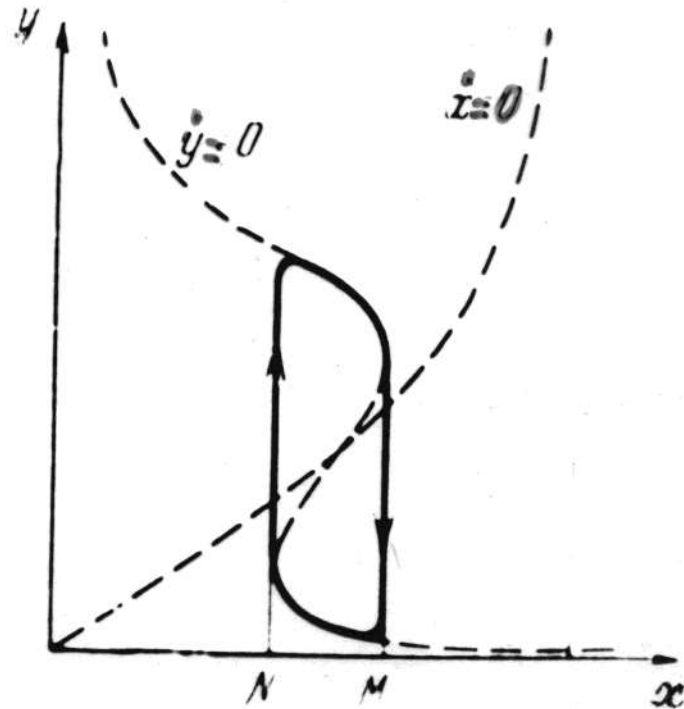


Фазовый портрет системы

Изменение x во времени



$$\frac{dx}{dt} = y(1-x) - \delta x$$



$$\varepsilon \frac{dy}{dt} = y \left\{ 1 - x \left[1 + \alpha_1 + (y - \alpha_1)^2 \right] \right\} + \varepsilon$$

Орегонатор

$$\frac{dx}{dt} = s(y - xy + x - qx^2),$$

Первоначально – 10 уравнений

$$\frac{dy}{dt} = \frac{-y - xy + fz}{s},$$

Field R.J., Körös E., Noyes R.M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate-cerium-malonic acid system. *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 8649–8664, 1972

$$\frac{dz}{dt} = w(x - z).$$

x – быстрая переменная

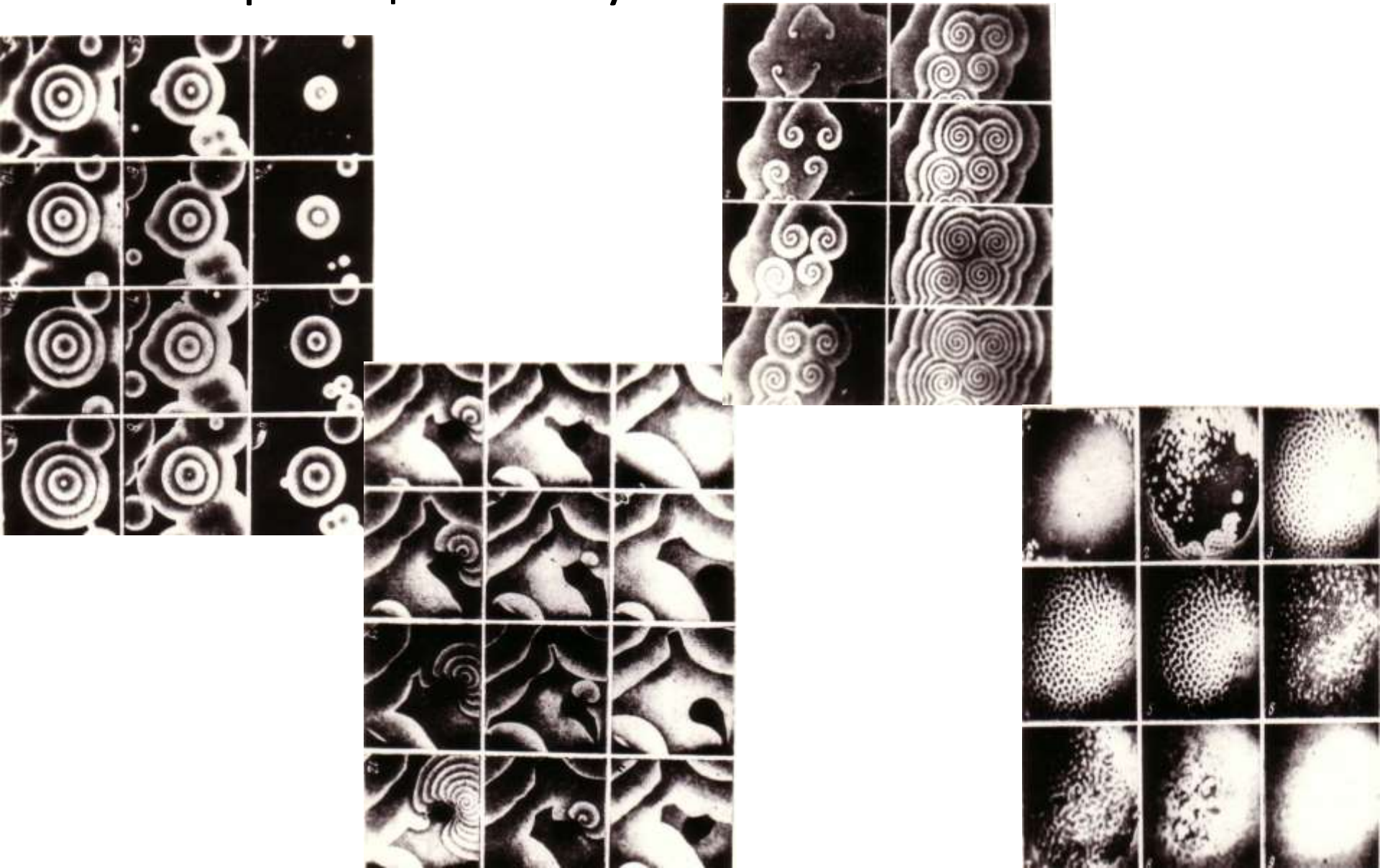
$$\frac{dy}{dt} = \frac{-y - yx(y) + fz}{s},$$

Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *J. Chem. Phys.* **60**, 1877-1884, 1974

$$\frac{dz}{dt} = w(x(y) - z). \quad x = x(y) = \frac{1 - y + \sqrt{(1 - y)^2 + 4qy}}{2q}$$

(Rinzel and Troy, 1982).
Предельный цикл

Пространственно-временные режимы в реакции Белоусова-Жаботинского



Эксперименты с BZ реакцией

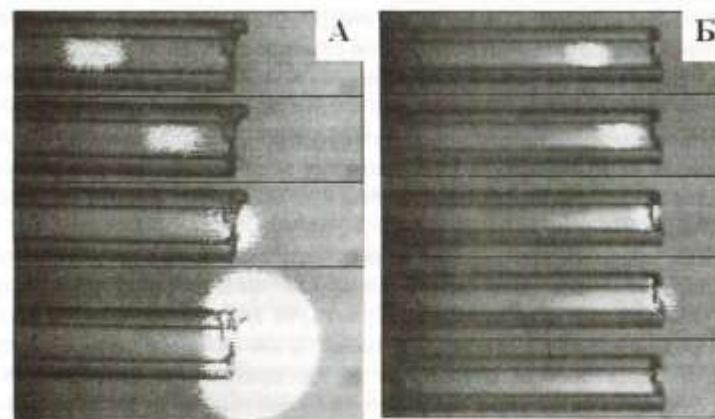


Рис. 3.8. Распространение волны в стеклянном капилляре в реакции Белоусова-Жаботинского. Химический состав БЖ реакции внутри капилляра и снаружи одинаков. Волна инициировалась на дальнем левом конце капилляра. Снимки на левой (А) и правой (Б) панелях сделаны через 5-секундные интервалы времени. Внутренний диаметр капилляра 160 мкм. (А) Общий размер = 1.45 мм × 0.71 мм, $[\text{BrO}_3^-] = 0.15 \text{ M}$. (Б) Общий размер = 1.9 мм × 0.44 мм, $[\text{BrO}_3^-] = 0.10 \text{ M}$. Концентрации других реагентов БЖ-реакции: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.14 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{катализатор}] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$ (катализатор = сульфобятоферонин). Рисунок воспроизводится с любезного разрешения Kenneth Showalter³⁴

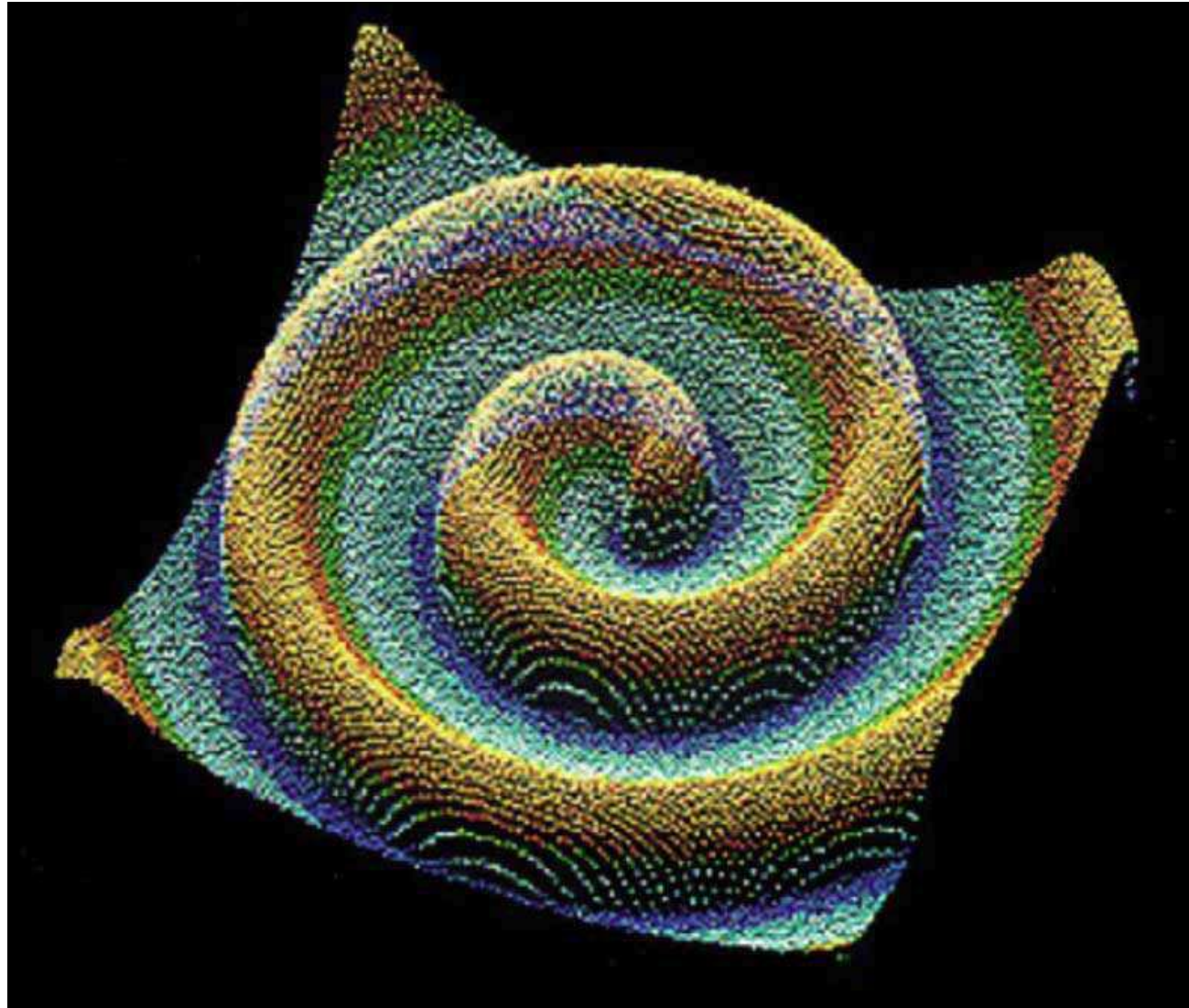
Химический диод – два капилляра
Волна может выходить из капилляра с
большим диаметром и входить в капилляр
с малым диаметром. При движении в
обратном направлении волна затухает при
выходе из капилляра малого диаметра

Спиральные волны в BZ реакции

Заикин и Жаботинский
первые обнаружили
концентрические волны
в 1970. Волны
распространяются из
некоего центра,
называемого
пейскекером и имеют
форму мишеней для
стрельбы.
«Target patterns».

Винфри (Winfree) в 1972
открыл спиральные
волны в
пространственно-
распределенной реакции
Белуосова-Жаботинского.

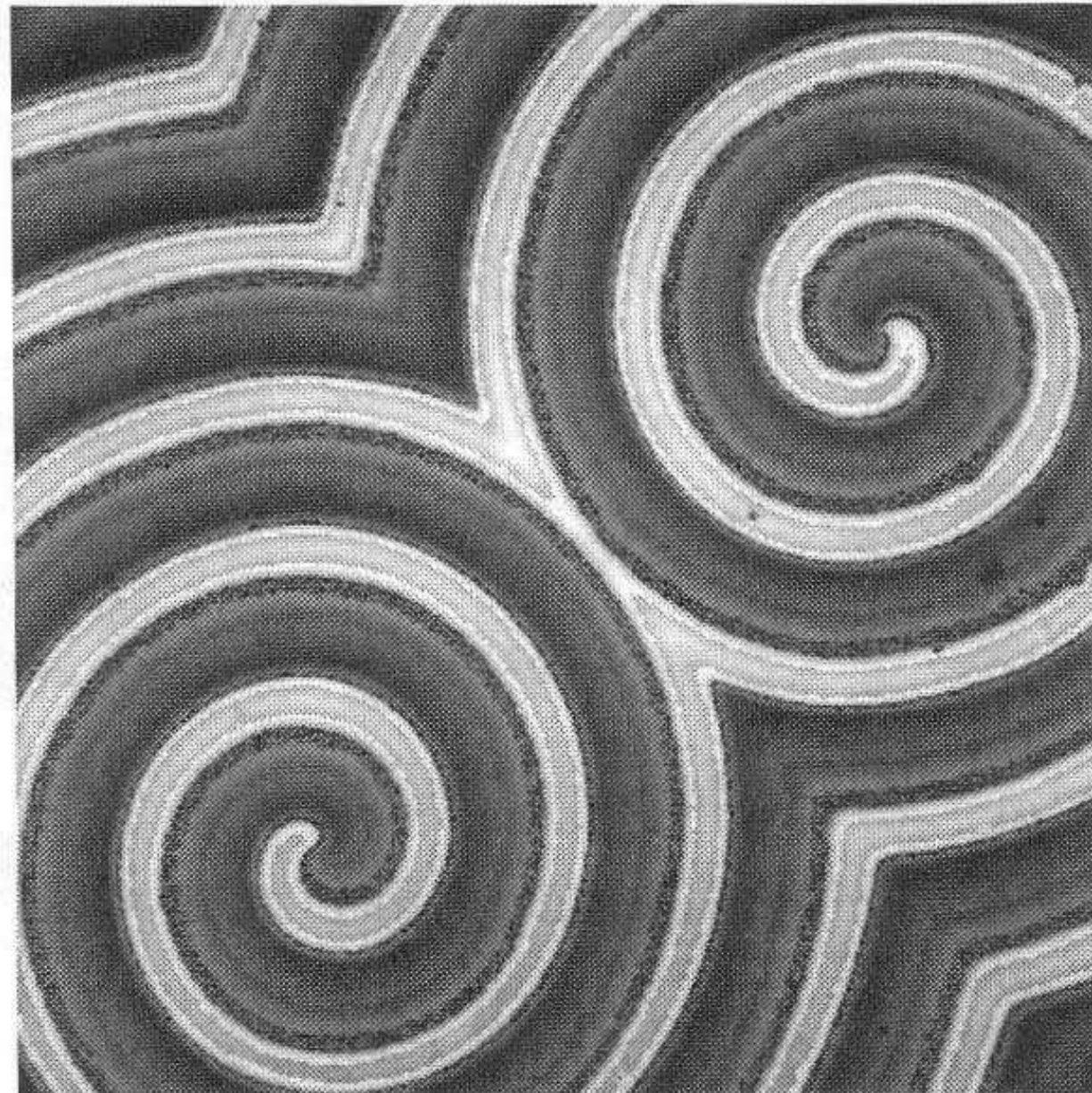
А. С. Михайлов и Kenneth
Showalter Physics Reports
425 (2006) 79.



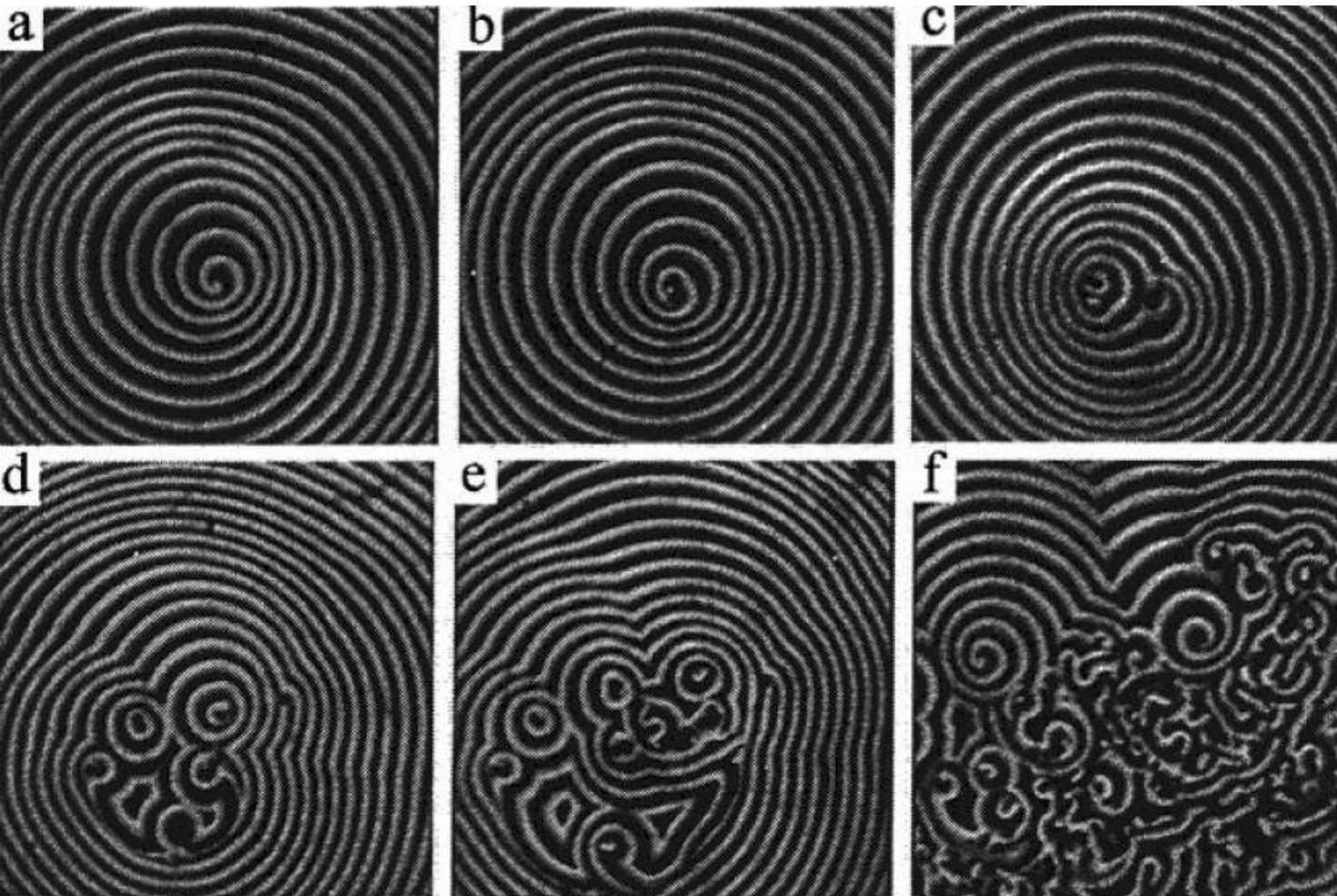


Штефан
Мюллер

Спиральные
волны в тонком
слое возбудимой
реакционной
среды Белоусова-
Жаботинского,
размер ячейки 9
кв. мм.
(Muller, Plesser
et al. 1986)



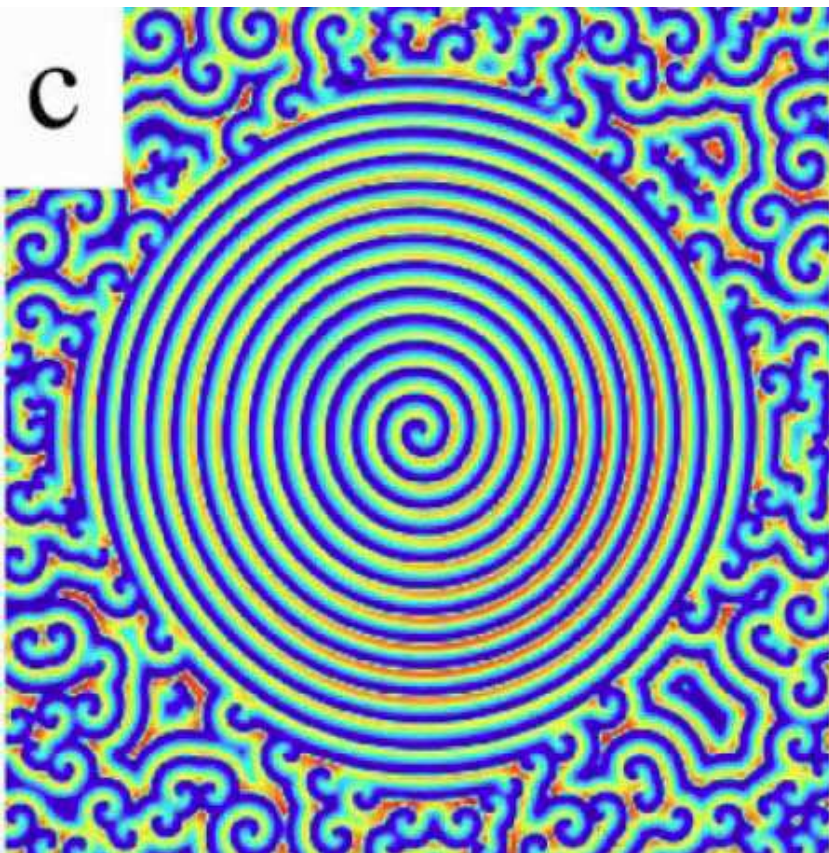
Допплер-Нестабильность спиральных волн



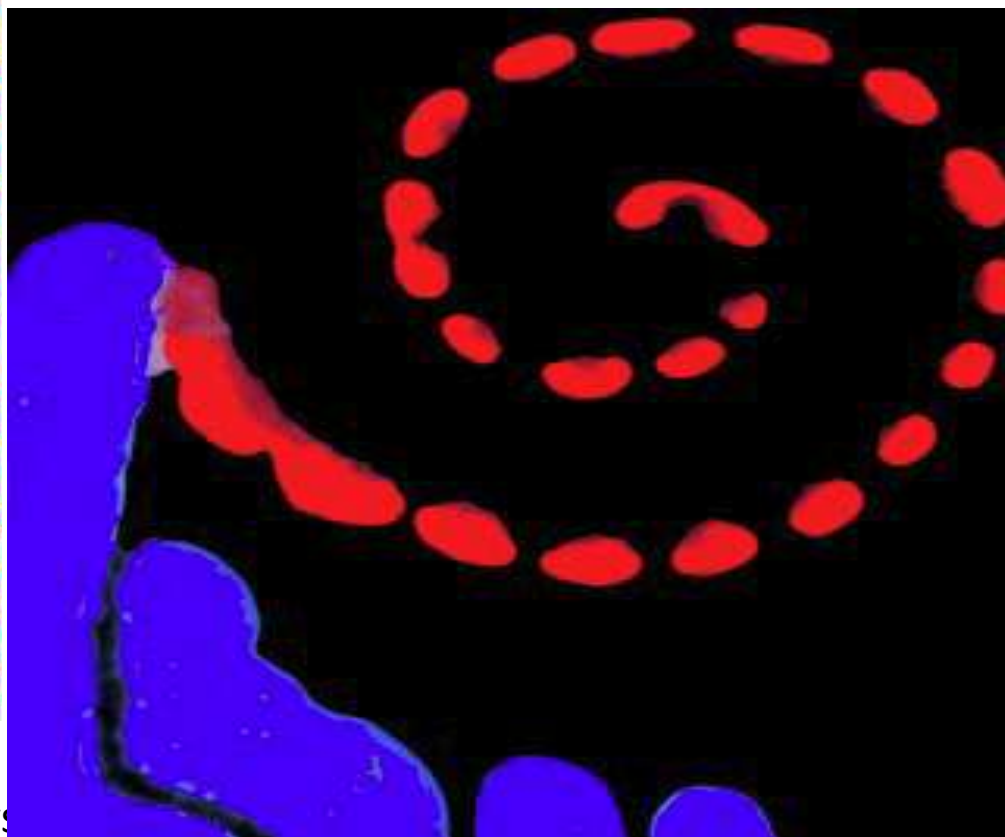
L.Q. Zhou, Q.
Ouyang. *J. Phys.*
*Chem. A*105 (2001)
112.

Нестабильности спиральных волн

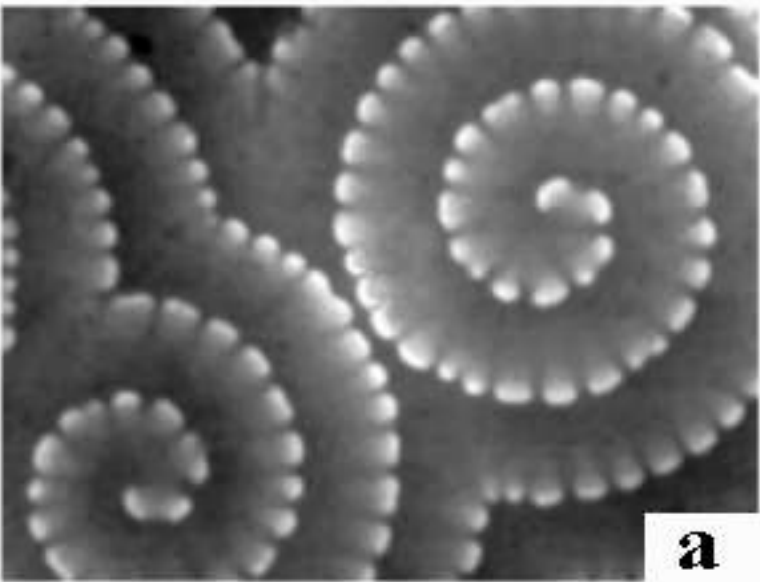
Владимир
Карлович
Ванаг



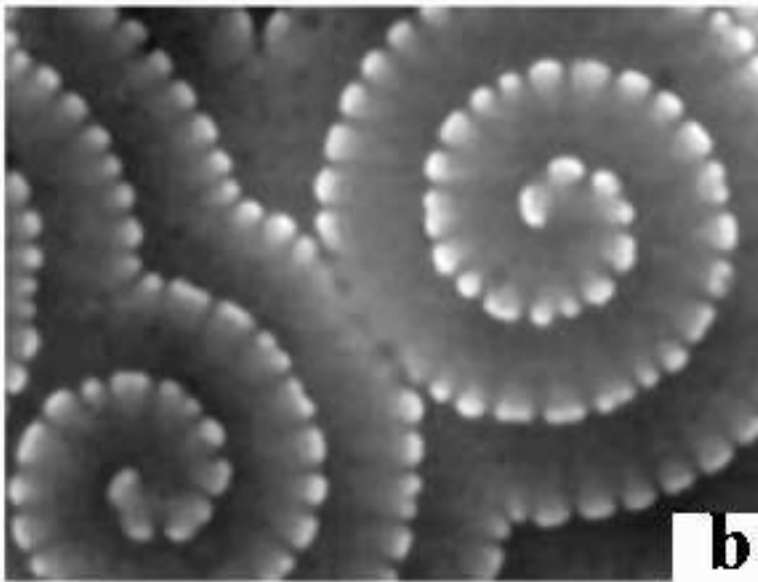
Zhang L., Gao Q., Wang Q., et al Phys
Rev. E 74 (2006) 046112.



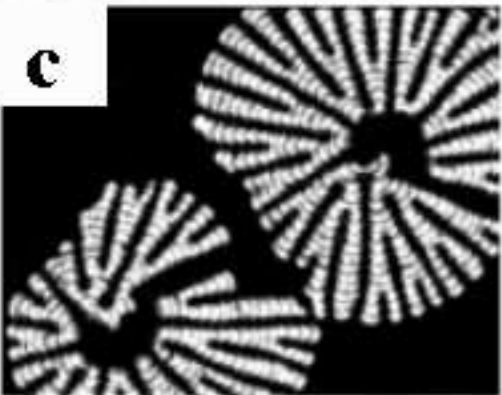
V. K. Vanag and I. R Epstein, Proc. Natl.
Acad. Sci. **100**, 14635 (2003).



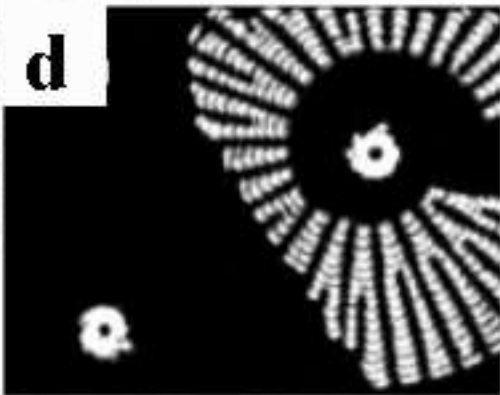
a



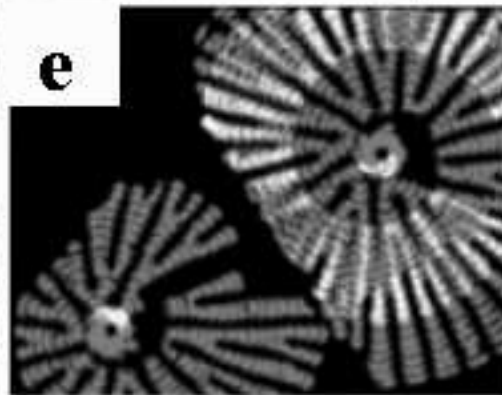
b



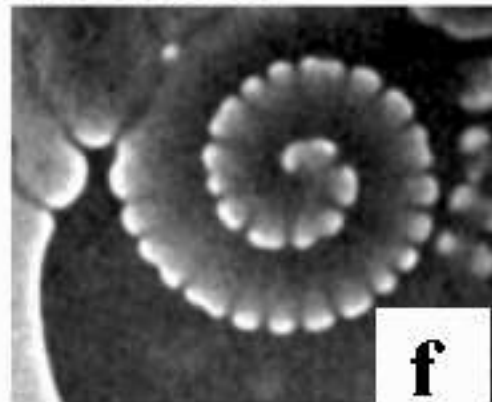
c



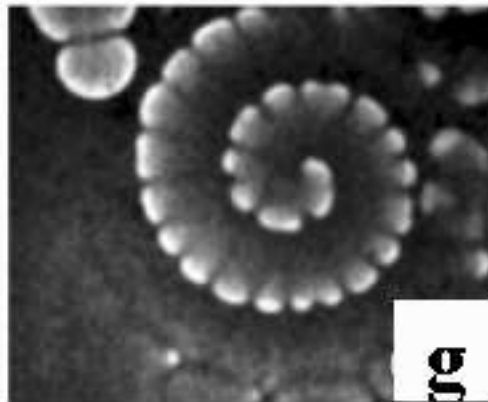
d



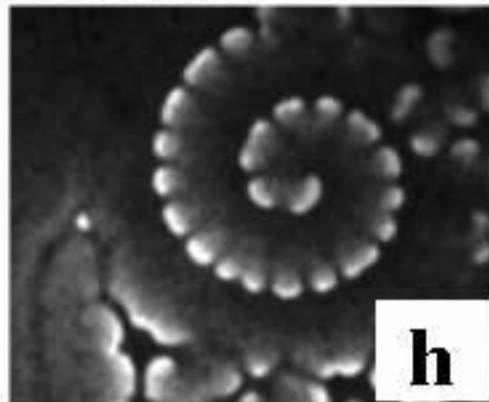
e



f



g



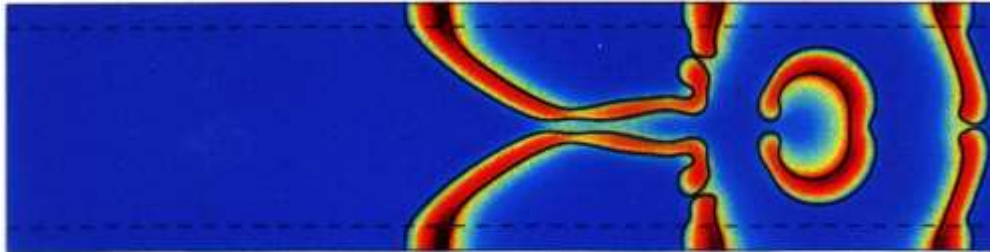
h

Ванаг В.К.
Диссипативные
структуры в
реакционно-
диффузионных
системах

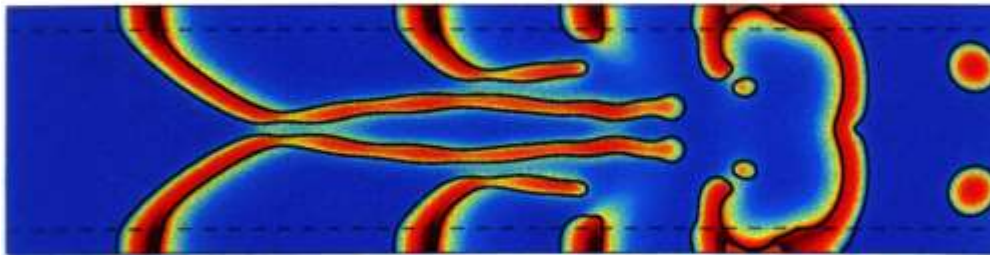
Изд. РХД
2008



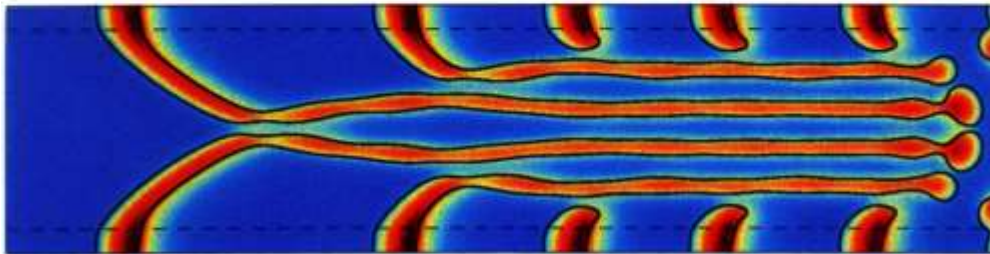
$t = 150$



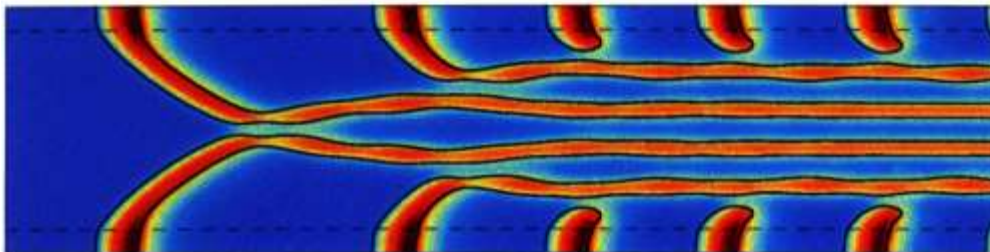
$t = 220$



$t = 330$



$t = 550$



$t > 600$

Эволюция структур в системе В-Z реакции

В.Зыков, S.Muller

Структуры при периодическом воздействии

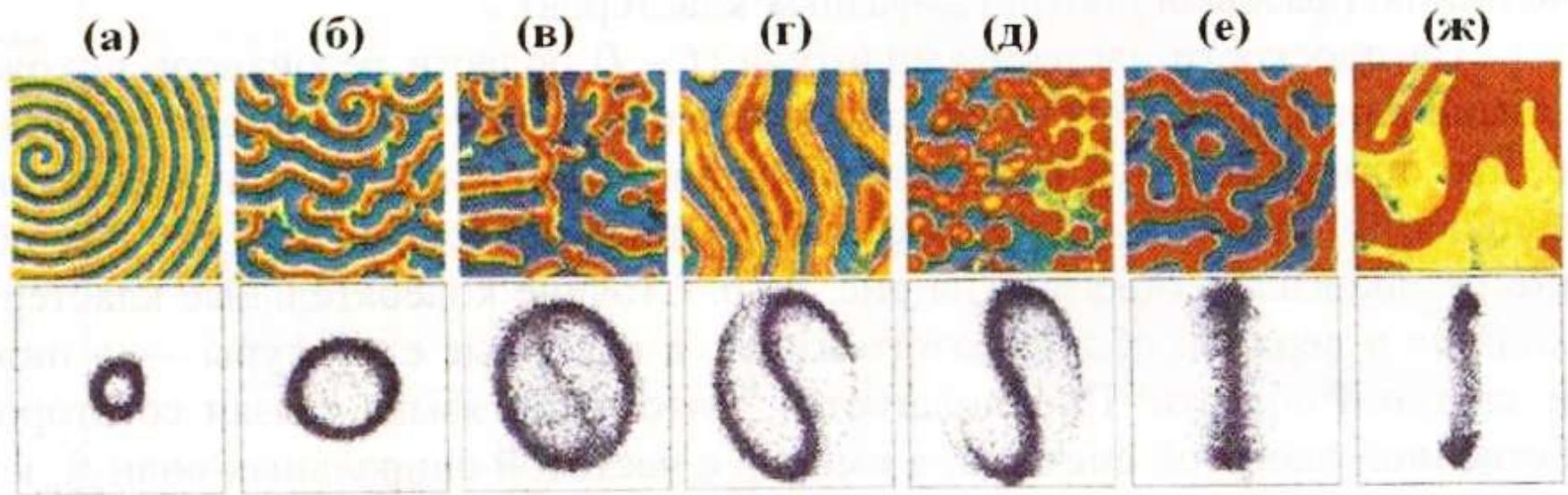
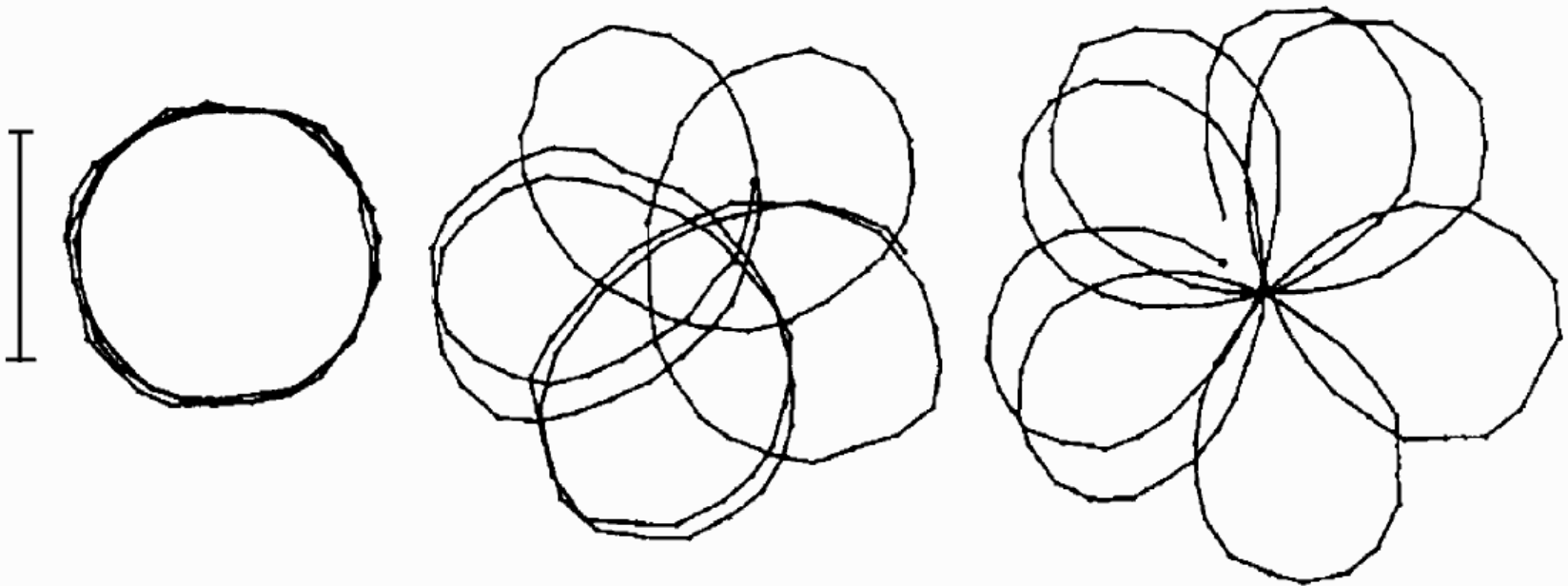


Рис. 8.9. Различные типы диссипативных структур в БЖ-реакции при ее периодическом освещении с частотой f (Гц) и интенсивностью $I_{\max}$ (Вт/м^2), соответственно равными (а) 0, 0, (б) 0.1, 119, (в) 0.0625, 214, (г) 0.0556, 248, (д) 0.0417, 358, (е) 0.0455, 386, (ж) 0.0385, 412. (а) – (в) – это волновые (движущиеся) структуры, (г)–(ж) — это стоячие структуры (колебательные кластеры). Все

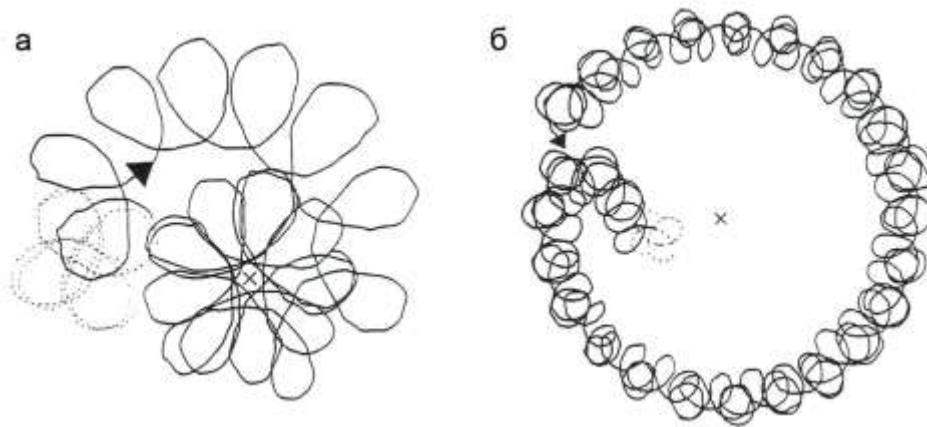
Меандринг

Кончик спиральной волны может быть неподвижен в пространстве или совершать сложные движения

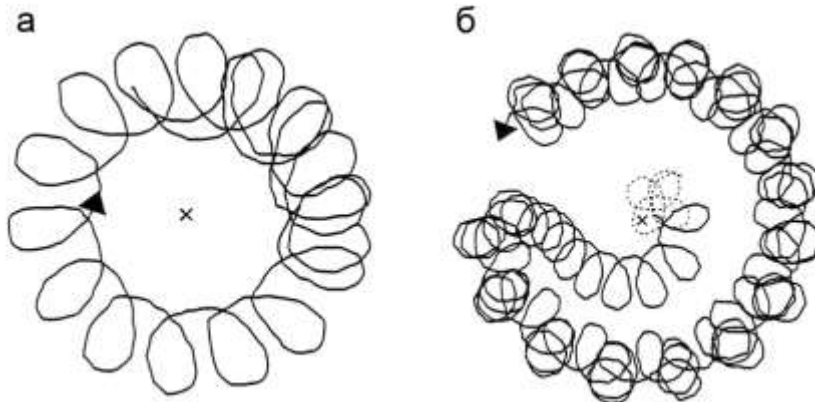


Вращение кончика спиральной волны (миандеринг) при $[\text{BrO}_3^-] = 0.027, 0.0279, 0.0301$ М. Масштабный отрезок равен 1 мм. А. С. Михайлов и Kenneth Showalter Physics Reports 425 (2006) 79

Траектории кончика спиральной волны, полученные в эксперименте для светочувствительной BZ-реакции.



Эксперимент
(Grill et al., 1995)



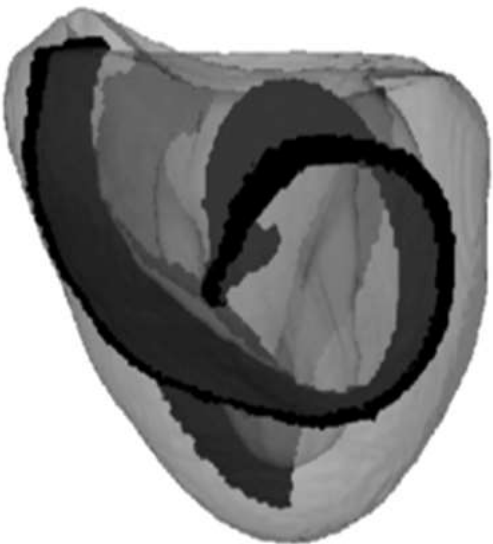
Модель
Grill, Zykov et al., 1995

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla^2 u + \frac{1}{\varepsilon} \left[u - u^2 - (fv + \phi) \frac{u - q}{v - q} \right],$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v.$$

Выведение кончика волны за границу активной зоны – управление автоволновой активностью

а



б



Трехмерный
вращающийся
вихрь (реентри)
в желудочках
собаки (а, б),

модель
(Aliev and
Panfilov 1996)

и в реакции
Белоусова-
Жаботинского,
эксперимент (в,г)

(Алиев, 1994).



в



г